Beitrag zur Theorie der Elektrolyte

Die experimentelle Ermittelung wahrer Dissoziationsgrade durch Messung von Ionen-Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak und in Wasser

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans Gemsa
aus Tarnowitz (Oberschlesien)

MARBURG 1934

Druck von Omnitypie-Gesellschaft Nachfolger Leopold Zechnall
in Stuttgart

Als Dissertation angenommen am 26. November 1934

Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Baars

Mitberichterstatter: Professor Dr. A. Thiel

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1934

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Beitrag zur Theorie der Elektrolyte

Die experimentelle Ermittelung wahrer Dissoziationsgrade durch Messung von Ionen-Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak und in Wasser

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans Gemsa
aus Tarnowitz (Oberschlesien)

MARBURG 1934

Druck von Omnitypie-Gesellschaft Nachfolger Leopold Zechnall
in Stuttgart

Als Dissertation angenommen am 26. November 1934

Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Baars

Mitberichterstatter: Professor Dr. A. Thiel

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1934

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554410_0132

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. Einleitende theoretische Betrachtungen.

A. Die Debye-Hückel'sche Theorie und der Gültigkeitsbereich des Grenzgesetzes 1

B. Versuche zur Ausdehnung der Debye-Hückel'schen Theorie in das Gebiet höherer Konzentrationen und Aussagen über die dort gefundenen Abweichungen vom Grenzgesetz 4

C. Prinzip der eigenen Methode: Messung von Ionen-Konzentrationsketten unter Zusatz von starken Elektrolyten in relativ hoher und konstanter Konzentration 8

II. Dissoziations-Verhältnisse von Säuren in fl. Ammoniak.

A. Frühere Arbeiten 11

B. Eigene potentiometrische Messungen

1. Kettenanordnung und Experimentelles 14

2. Ergebnisse

a) Chlorwasserstoff 24
b) Essigsäure 25
c) Phenol 27
d) Wasser 31

C. Diskussion 35

III. Die Dissoziation eines 2-2-wertigen Salzes (Zinksulfat) in wässeriger Lösung.

A. Frühere Arbeiten 37

B. Eigene potentiometrische Messungen.

1. Experimentelles 39
2. Zusatzelektrolyte 43
3. Ergebnisse

a) Messungen in wässeriger Natriumperchlorat-Lösung 44

b) Messungen in wässeriger Magnesiumsulfat-Lösung 46

C. Diskussion 52

IV. Zusammenfassung 54

Literatur.

1) N. Bjerrum : D.Kgl.Danske Vidensk. Selsk. Skrifter 4, 1 (1906).
Proc. 7th Intern. Congress of Appl.Chem. London 1909, Section X.
Z.Elektrochem.angew.physik.Chem.24,321 (1918).

2) G. N. Lewis : Z.physik.Chem. 61, 128 (1908).
" " " 70, 212 (1909).

3) P. Debye u. E. Hückel : Physik.Z. 24, 185 (1923).
" - " - : Physik. Z. 25, 97 (1924).
E. Hückel: Ergebn.d.exakt.Naturwissensch. 3, 499 Berl. 1924.

4) E. Baars: a) Hdbch.d.Physik,Bd.XIII,Kap.13,S.492
b) " " " " S.499
c) " " Bd.XVI, Kap.24,S.645

5) N. Bjerrum : Z.Elektrochem.angew.Physik,Chem.24,321 (1918).
Z.physik.Chem. 104, 406 (1923).

6) L. Onsager : Physik. Z. 27, 388 (1926).
" " 28, 277 (1927).

7) N. Bjerrum : D.Kgl.Danske Vidensk.Selsk.Math.Fysisk 7, Nr.9 (1926).

8) H. Müller : Physik. Z. 28, 324 (1927).

9) T.H. Gronwall, K.La Mer u. K. Sandved : Physik. Z. 29, 358 (1928).

10) W. Nernst : Z.Electrochem.angew.physik.Chem. 33, 428 (1927).
Berl. Akad. Ber. 2, 4 (1928).
Z.physik.Chem. 135, 237 (1928).

11) C. W. Davies und Mitarbeiter:
Trans-Faraday Soc. 23, 351 (1927).
" " " 25, 129,133 (1929).
" " " 26, 592 (1930).
" " " 27, 621 (1931).
" " " 28, 609 (1932).
" " " 29, 834 (1933).

12) J. A. Cowperthwaite:
Trans.Faraday Soc. 29, 593 (1933).

13) M. Wien: Ann.d.Phys. (4) 83, 327 (1927).
" " " (4) 85, 795 (1928).
Physik.Z. 31, 793, (1930).

14) M. Wien und J. Schiele:
Physik.Z. 32, 545 (1931).

15) H. v. Halban und L. Ebert:
Z.physik. Chem. 112, 321 (1924).

H. v. Halban: Z.physik. Chem. 120, 268 (1926).
Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 34, 489 (1928).

16) G. Scheibe: Z.Electrochem.angew.physik.Chem. 34, 497 (1928).

17) H. Fromherz und W. Menschick:
Z.physik.Chem. (B) 7, 439 (1930).

H. Diamond und H. Fromherz:
Z.physik.Chem. (B) 9, 289 (1930).

18) K. Fajans: Z.Electrochem.angew.physik.Chem. 34, 502 (1928),

K. Fajans, P. Hölemann u. H. Kohner:
Z.physik.Chem.(B) 13, 338 (1931).

K. Fajans, Z.Shibata u. P. Hölemann:
Z.physik.Chem.(B) 13, 347, 354 (1931).

19) J.N. Brönsted:
Vid.Selsk.Skr. (7) 12, Nr.6 (1915).
Medd.Vet.Nob. 5, Nr.25 (1919).
Vid. Selsk.Medd. 3, Nr.9 (1920).
Z.physik.Chem. 98, 240 (1921).

J.N. Brönsted und K. Pedersen:
Z.physik.Chem. 103, 307 (1923).

20) E.C. Franklin und C. A. Kraus:
Amer.Chem.J. 23, 279 (1900).
" " " 27, 191 (1905).

E.C. Franklin und H. P. Cady:
J.Amer.chem.Soc. 26, 499 (1904).

E.C. Franklin: Z.physik.Chem. 69, 272 (1909).

C. A. Kraus und W. C. Bray:
J.chem.Soc. London 99, 1974 (1911).
" " " " 105, 1351. (1914).

21) H. P. Cady : J.physik.Chem. 9, 477 (1905).

22) K. Fredenhagen :
a) Z.anorg.allg.Chem. 186, 19 (1930).
b) " " " " 186, 8 (1930).
c) " " " " 186, 11 (1930).

23) W. C. Johnson und O. F. Krumboltz :
Z.physik.Chem. 167, 256 (1933). (A)

24) E. Zintl und S. Neumayr :
Ber.dtsch.chem.Ges. 63, I, 237 (1930).

25) P. Walden : Das Leitvermögen d.Lösungen I, S.361.

26) P. C. Scherer : J.Amer.chem.Soc. 53, 3694 (1931).

27) Ostwald-Luther :
Physiko-Chemische Messungen,5.Aufl.S.186.

28) E. Baars : Sitzungsberichte d.Ges.z.Beförderung d.gesamten Naturwissenschaften zu Marburg. Bd. 63, S.249. (1928).

29) E. Baars : Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge XXIX, S.295.

30) E. Zintl und S. Neumayr :
Ber.dtsch.chem.Ges. 63, I,S.234 (1930).

31) J.B. Conant und N.F. Hall :
J.Amer.chem.Soc. 49, 3069 (1927).

32) H. Ulich : Z.Electrochem.angew.physik.Chem.39, 485 (1933).

33) L. Ebert : Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten
a) S. 176; b) S. 170.
Hbd.d.Experimentalphysik.

34) Landolt-Börnstein :
Physik.-chem.Tabellen 5.A.
a) II.Bd., S.1145;
b) Zweiter Ergänzungsband II, S.1129;
c) " " II, S.1124.

35) E.C. Franklin und C.A. Kraus :
J.Amer.chem.Soc. 27, 191 (1905).

36) C. Frenzel: Z.Electrochem.angew.physik.Chem.6, 487 (1900)

37) A. Hantzsch : Z.Electrochem.angew.physik.Chem.29, 221 (1923).

38) J. N. Brönsted : Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 2049 (1928).

39) F. Klages : Z.Electrochem.angew.physik.Chem. 39, 663 (1933).

40) F. Kohlrausch und Grüneisen : Ber.Berl.Akad. 35, 1218 (1904).

41) R. W. Money und C. W. Davies : Trans.Faraday Soc. 28, 609 (1932).

C. W. Davies: Trans.Faraday Soc. 29, 834 (1933).

42) H. Ulich : Elektrische Leitfähigkeit, H.u.Jahrb.d. Chem.Physik, Bd.6, II, S.245.

43) T.W. Richards und G.S. Forbes : Z.physik.Chem. 58, 699 (1907).

44) A. Hantzsch : Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 1946 (1927).

==========

Beitrag zur Theorie der Elektrolyte.

Die experimentelle Ermittelung wahrer Dissoziationsgrade durch Messung von Ionen-Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak und in Wasser.

I. Einleitende theoretische Betrachtungen.

A. Die Debye-Hückelsche Theorie und der Gültigkeitsbereich des Grenzgesetzes.

Die schon lange bekannten Besonderheiten im Verhalten der "starken" Elektrolyte, die sich in Widersprüchen zur klassischen Elektrolyttheorie, z.B. in der Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in Anwendung auf den Vorgang der elektrolytischen Dissoziation der Salze sowie der starken Säuren und Basen und allgemeiner noch in Anwendung auf beliebige Ionengleichgewichte unter Beteiligung oder in Gegenwart starker Elektrolyte äussern, führte zu der Erkenntnis, dass für die starken Elektrolyte grundlegend andere, von der "klassischen" Theorie nicht erfasste Gesetzmässigkeiten gelten.

Niels B j e r r u m (1) konnte vor rund 20 Jahren einen erfolgreichen Vorstoss zur Klärung des Verhaltens der starken Elektrolyte führen, indem er auf Grund ihres optischen Verhaltens (Gültigkeit dès Beer'schen Gesetzes) die neuartige Hypothese der praktisch vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte und der Wirkung der interionischen Kräfte aufstellte. Diese interionischen Kräfte elektrostatischer Natur sollten zu einer Behinderung der freien Beweglichkeit der Ionen, damit zu einer Herabsetzung ihrer thermodynamischen Wirksamkeit und zur Vortäuschung unvollständiger Dissoziation Veranlassung geben.

Unter Heranziehung der schon 1908 von G.N. L e w i s (2) entwickelten Anschauungen konnte die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auch auf Ionengleichgewichte unter Beteiligung starker Elektrolyte dadurch gerettet werden, dass statt mit den wahren Konzentrationen mit "Aktivitäten" oder "wirksamen Konzentrationen" gerechnet wurde. Die Aktivität a einer Ionenart in einem gegebenen Elektrolyten ist nach B j e r r u m einerseits durch die Konzentration c dieser Ionenart, andererseits durch eine Funktion f_a des elektrischen Zustandes der Lösung bedingt:

$$a = f_a \cdot c$$

Der "Aktivitätskoeffizient" f_a soll dabei von den Eigenschaften, insbesondere den Wertigkeiten, und den Konzentrationen sämtlicher vorhandener Ionenarten wie auch von der Natur des Lösungsmittels abhängen und mit abnehmender Gesamtionenkonzentration dem Grenzwert 1 zustreben.

In ähnlicher Weise können auch Beeinflussungen der wirksamen Konzentration ungeladener Molekeln, die allerdings in erster Näherung zu vernachlässigen sind, durch Einführung eines Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden.

Die formal einwandfreie Formulierung des Massenwirkungsgesetzes etwa in Anwendung auf den Vorgang der elektrolytischen Dissoziation eines Ionenbildners:

$$A\,B \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

lautet dann für beliebige Bedingungen:

$$K_a = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{c_{A^+} \cdot f_{A^+} \cdot c_{B^-} \cdot f_{B^-}}{c_{AB} \cdot f_{AB}} \qquad (I)$$

$$= K_c \cdot \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}} \qquad (Ia)$$

In ionenarmen Lösungen schwacher Elektrolyte sind in einem weiten Bereich der Konzentrationen die Abweichungen des Aktivitätskoeffizienten von 1 so gering, dass mit meist hinreichender Annäherung das "klassische" Massenwirkungsgesetz anwendbar bleibt.

In Lösungen starker Elektrolyte ist - als Folge der weitgehenden Dissoziation - die Vernachlässigung des Aktivitätskoeffizienten schon bei kleinen Konzentrationen nicht mehr erlaubt, gleichgültig, ob es sich um die Betrachtung der Ionengleichgewichte des starken Ionenbildners selbst oder eines etwa gleichzeitig anwesenden schwachen Elektrolyten handelt. Mit steigender Gesamtionenkonzentration einer Elektrolytlösung nimmt der Aktivitätskoeffizient jeder beliebigen Ionenart zunächst zunehmend kleinere Werte an, es bleibt also die wirksame Konzentration einer herausgegriffenen Ionenart immer mehr hinter der tatsächlichen Konzentration zurück. Diesem aktivitätsvermindernden Effekt aber überlagert sich bei weiter gesteigerter Gesamtionenkonzentration in manchen Fällen eine gegenteilige Wirkung, die schliesslich vorherrschend werden kann. Die Folge ist das Auftreten eines Minimums für den Aktivitätskoeffizienten und dessen Wiederanwachsen mit weiter steigender Ionenkonzentration, das schliesslich in stark konzentrierten Lösungen vielfach zu einem Werte $fa > 1$ führen kann. Diesen eigenartigen Effekt hat B j e r r u m durch Heranziehung von Solvatationsgleichgewichten zu deuten versucht. In allen Fällen, wo diese letztere Erscheinung eine Rolle spielt, (es sei hier schon bemerkt, dass dies bei den heterogenen Ionengleichgewichten in galvanischen Elementen stets der Fall zu sein scheint) entspricht der Gesamtverlauf des Aktivitätskoeffizienten fa mit der Ionenkonzentration c etwa dem in Fig. 1 gegebenen Schema. (s.S.3)
Ueber die Lage des Minimums von fa in Abhängigkeit von den Eigenschaften des beeinflussten Ions und der beeinflussenden Ionenarten ist bisher Genaueres kaum bekannt.

1923 ist es - nach verschiedenen unvollständig gebliebenen oder unhaltbaren Ansätzen anderer Autoren - P. D e b y e und E. H ü c k e l (3) geglückt, den formalen Ueberlegungen B j e r r u m s durch theoretische Berechnung des Aktivitätskoeffizienten sicheren Boden zu geben. Wegen mathematischer Schwierigkeiten war es allerdings notwendig, Vernachlässigungen

einzuführen, die dem Resultat den Charakter eines Grenzgesetzes aufdrückten, derart nämlich, dass es exakte Gültigkeit nur für verschwindende Ionenkonzentrationen beanspruchen kann.

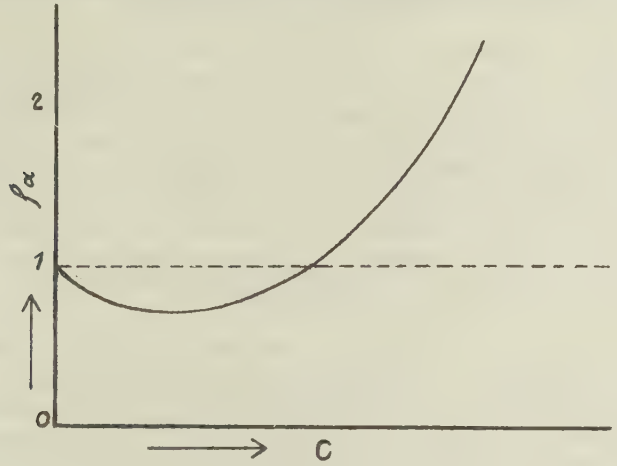

Fig. 1.
Aktivitätskoeffizient als Funktion
der Ionenkonzentration (schematisch).

Das Grenzgesetz lautet: (4a)

$$\ln f_{a_i} = -\frac{e^3}{k}\sqrt{\frac{\pi L}{k}}\cdot(\varepsilon_0 T)^{-\frac{3}{2}}\cdot n_i^2\sqrt{\sum_i c_i n_i^2}$$

oder wenn man (II)

$$\sqrt{\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0 k T}}\cdot\sqrt{L\sum_i c_i n_i^2} = \omega \quad \text{setzt,}$$

$$\ln f_{a_i} = -\frac{n_i^2 e^2 \omega}{2\varepsilon_0 k T} \qquad (IIa)$$

Hierin bedeuten: e die elektrische Elementarladung, k die Boltzmannsche Konstante, $\mathcal{N}$ die Ludolphsche Zahl, L die Loschmidtsche Zahl für 1 Mol, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, c_i und n_i die Konzentrationen (Mol/cm³) bezw. Wertigkeiten der Ionen i-ter Sorte. Die Summation im letzten Faktor hat sich über Konzentrationen und Wertigkeiten aller anwesenden Ionenarten zu erstrecken.

N. B j e r r u m (5) hat in Analogie zu dem Aktivitätskoeffizienten auch für die Gebiete der osmotischen Erscheinungen und der Leitfähigkeit von Ionenlösungen Abweichungskoeffizienten, den osmotischen Koeffizienten f_o (der übrigens mit dem Aktivitätskoeffizienten in durchsichtigem thermodynamischen Zusammenhang steht) und den Leitfähigkeitskoeffizienten f_Λ eingeführt.

Von Debye und Hückel (3) sind auch für diese Grössen physikalisch begründete Grenzgesetze entwickelt worden. Das Grenzgesetz für die Leitfähigkeit hat durch L. Onsager (6) noch einige wesentliche Verbesserungen erfahren.

Reiche experimentelle Arbeit der letzten 10 Jahre hat einwandfrei erwiesen, dass die erwähnten Grenzgesetze das Verhalten vieler "starker" Elektrolyte bei genügend hohen Verdünnungen wiederzugeben gestatten unter der schon von Bjerrum eingeführten Voraussetzung völliger Dissoziation der starken Ionenbildner. Allerdings liegt der exakte Geltungsbereich im Gebiete recht hoher Verdünnung. Für 1- 1wertige Salze in wässeriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur darf man die Grenze bei ungefähr 10^{-2} Mol/Ltr. annehmen. Mit steigender Wertigkeit, tieferen Temperaturen und Uebergang zu Lösungsmitteln kleinerer Dielektrizitätskonstante verschiebt sich der Geltungsbereich gegen noch wesentlich kleinere Konzentrationen.

Die oberhalb der genannten Grenzen auftretenden Abweichungen von den Grenzgesetzen könnten erstens durch die bei deren Ableitung eingeführten Vernachlässigungen, zweitens aber auch durch die bei steigender Konzentration erst merklich werdende Unvollständigkeit der Ionenspaltung bedingt sein. Die erste Ursache dürfte in allen Fällen eine Rolle spielen; es ist bis heute aber noch an keinem einzigen Beispiel eines typisch starken Elektrolyten mit Sicherheit und unter allgemeiner Anerkennung entschieden, ob und inwieweit unvollständige Dissoziation in Gebieten mittlerer und höherer Konzentration berücksichtigt werden muss.

Dabei ist diese Frage von erheblicher Bedeutung; denn anders formuliert lautet sie: Wieweit kann das Verhalten von Elektrolyten durch rein elektrostatische Kräfte gedeutet werden, und wieweit spielen typisch chemische (quantentheoretische) Valenzkräfte dabei eine Rolle? Eine Beantwortung dieser Frage würde das Problem der Abgrenzung bezw. des Uebergangs von Ionenbindung (heteropolarer Bindung) und Valenzbindung (homöopolarer Bindung) wesentlich fördern können.

B. Versuche zur Ausdehnung der Debye-Hückel'schen Theorie in das Gebiet höherer Konzentrationen und Aussagen über die dort gefundenen Abweichungen vom Grenzgesetz.

Debye und Hückel (3) versuchten selbst schon den im Grenzgesetz vernachlässigten Ionenradius a in einer weiteren Näherung: (4b)

$$\ln f_{a_i} = \frac{-n_i^2 e^2 \omega}{2 \varepsilon_0 k T} \cdot \frac{1}{1 + \omega a} \qquad \text{(III)}$$

zu berücksichtigen. Tatsächlich gelang es, durch Einführung von aus den Messungen selbst passend errechneten Grössen gute Uebereinstimmung mit der Erfahrung für Konzentrationen bis zu einigen Zehnteln Mol/Ltr. (für 1- 1wertige Elektrolyte in wässeriger

Lösung) zu erzielen; jedoch trat dabei die Schwierigkeit auf, dass in manchen Fällen die Ionenradien unwahrscheinlich klein und z.T. sogar negativ gewählt werden mussten und so eines physikalischen Sinnes entbehrten. Die Korrektur durch Einführung der Ionendurchmesser wirkt so, dass sie die vom Grenzgesetz zu klein gelieferten Abweichungskoeffizienten auf die experimentell sich ergebenden Werte bringt.

Entgegengesetzt gerichtete Abweichungen von den Grenzgesetzen versuchte B j e r r u m (7), noch ganz auf dem Boden der rein elektrostatischen Theorie, zu deuten, indem er die These von der Ionenassoziation zu Hilfe nahm. Er ging dabei von der Erkenntnis aus, dass die D e b y e - H ü c k e l 'sche Grenzformel umsoweniger erfüllt ist, je höher die Wertigkeit der Ionen, je niedriger die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und je kleiner infolge Konzentrationserhöhung die mittleren Ionenabstände werden. Er vermutet, dass, begünstigt durch diese Faktoren, mit wachsender Konzentration eine zunehmende Zahl entgegengesetzt geladener Ionen im dynamischen Spiel der Teilchen ihre Ladung gegenseitig absättigen und als gewissermassen neutrale Gebilde keinen elektrischen Einfluss auf die Umgebung mehr ausüben. Er stellt unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes für den Vorgang der Ionenassoziation eine Beziehung zur Erfassung des Bruchteiles dieser "assoziierten Ionenpaare" auf, und es gelingt ihm damit, die experimentellen Abweichungen vom Grenzgesetz (in etwa demselben Konzentrationsbereich wie im vorhergehenden Absatz angegeben) befriedigend zu beschreiben.

Die B j e r r u m ' sche Korrektur leistet dabei gleichzeitig das, was D e b y e und H ü c k e l mit der Berücksichtigung der Ionengrössen anstrebten (weil solche ja auch hier eingeführt werden) und hat dabei den Vorzug, nicht so unwahrscheinlicher oder gar negativer Ionenradien zu bedürfen. Immerhin ergeben sich in vielen Fällen auch nach B j e r r u m die Ionenradien noch wesentlich kleiner, als sie nach einwandfreier Kenntnis für die ja solvatisiert zu denkenden Ionen tatsächlich anzunehmen sind, ja in manchen Fällen sogar deutlich kleiner, als sie für die von ihrer Solvathülle befreiten Ionen vorausgesetzt werden dürfen.

Die Berechtigung des B j e r r u m 'schen Vorgehens ist im übrigen später dadurch dargetan worden, dass es gelang, durch mathematisch strengere Durchführung des grundlegenden D e b y e - H ü c k e l 'schen Ansatzes, wodurch auch die Kraftwirkungen sich sehr nahe kommender Ionen mit berücksichtigt werden, zu denselben Resultaten zu kommen. Dies geschah auf graphischem Wege durch H. M ü l l e r (8), rechnerisch in vollkommenerer Weise durch T.H. G r o n w a l l , K. La M e r und K. S a n d v e d (9). Aber auch hier gilt für die zur Erzielung der Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment einzuführenden Ionengrössen dasselbe, was darüber bei B j e r r u m zu sagen war. Man wird daher aus der Möglichkeit, ein gegebenes experimentelles Material durch die B j e r r u m - G r o n w a l l 'sche Näherung zu beschreiben, noch nicht mit Sicherheit schliessen dürfen, dass wahre Dissoziationsgleichgewichte keine Rolle spielen.

Es bereitet mithin zweifellose Schwierigkeiten, das Verhalten von Lösungen starker Elektrolyte ausserhalb des Geltungsbereiches der Grenzgesetze rein elektrostatisch zu deuten.

Noch grösser werden diese Schwierigkeiten bei dem Versuch, die Verdünnungswärmen starker Elektrolyte durch die elektrostatische Theorie zu erfassen. Die Theorie verlangt in dem Konzentrationsgebiet, das durch die bisher geschilderten Näherungen umfasst wird, ausschliesslich positive (exotherme) Wärmetönungen. Die tatsächlich gemessenen Werte bleiben hinter den theoretisch berechneten entweder erheblich zurück oder haben sogar entgegengesetztes Vorzeichen. W. Nernst (10) schloss daraus, dass der bei Verdünnung Wärme produzierende Debye-Effekt geschwächt bis überkompensiert würde durch den wärmeverbrauchenden Effekt der Molekelaufspaltung bezw. der zunehmenden Dissoziation. Durch Anwendung von im einzelnen wohl nicht immer zutreffenden Berechnungsmethoden kommt Nernst schliesslich zu der Ueberzeugung, dass schon in relativ geringen Konzentrationen (0,1 Mol/Ltr.) die meisten wässerigen Salzlösungen nennenswerte Anteile undissoziierter Molekeln enthalten (schon bei 1-1wertigen Elektrolyten gelegentlich bis zu 10 %).

Der mit diesen Ueberlegungen von Nernst gemachte Versuch, das Verhalten "starker Elektrolyte" durch Kombination der neuen Theorie mit der "klassischen" Annahme messbarer Ionengleichgewichte zu erfassen, ist noch mehrfach auch unter Anwendung anderer Methoden aufgenommen worden.

So hat schon Onsager (6), von dem, wie erwähnt, eine wesentliche Verbesserung des Debye-Hückel'schen Grenzgesetzes für den Leitfähigkeitskoeffizienten stammt, vermutet, dass die Abweichung mancher starker Elektrolyte von diesem Grenzgesetz wohl durch Annahme unvollständiger Dissoziation zu deuten sei.

C. W. Davies (11) besonders hat diese Methode weiter ausgebaut und für eine Reihe von Salzen der verschiedensten Wertigkeitstypen aus den genannten Abweichungen "wahre" Dissoziationskonstanten berechnet. Für 1- 1wertige Salze ergeben sich Werte zwischen 0,5 und >5, für 2- 1wertige solche von durchschnittlich 0,01 bis 0,5, für 2- 2wertige Salze Dissoziationskonstanten in der Grössenordnung 10^{-3}, für Salze mit organischen Ionen und für höhere Wertigkeitstypen zum Teil noch wesentlich kleinere Zahlen. Es kann nicht geleugnet werden, dass mit diesen "Davies'schen Dissoziationskonstanten", zusammen mit den Debye-Hückel'schen Gesetzen eine z.T. ausgezeichnete Wiedergabe der experimentellen Daten auf den verschiedensten Gebieten möglich ist. Die Verfechter der rein elektrostatischen Theorie konnten dem allerdings entgegenhalten, dass Gleiches in vielen Fällen auch die Bjerrum-Gronwall'sche Näherung zu leisten vermochte (siehe weiter unten J.A. Cowperthwaite (12)). Demgegenüber muss nochmals auf das über die dabei zu verwendenden Ionengrössen früher Gesagte verwiesen werden.

Eine neuartige, aussichtsreiche Methode zur Ermittlung wahrer Dissoziationsgrade versprach das von M. Wien (13) entdeckte Leitfähigkeits-Verhalten starker Elektrolyte bei hohen Feldstärken zu liefern. Es hatte sich gezeigt, dass die Leitfähigkeit starker Elektrolyte mit wachsendem Spannungsgefälle ansteigt und das Aequivalent-Leitvermögen sich schliesslich einem Grenzwert nähert, der mit dem Grenzwert für unendliche Verdünnung angenähert übereinstimmt. Für diese Erscheinung lieferte die Debye-Hückel'sche

Theorie eine einleuchtende Erklärung. Die Ursache für das Absinken des Aequivalent-Leitvermögens starker, vollständig dissoziierter Elektrolyte bei steigender Konzentration ist nach Debye-Hückel die um jedes Ion sich ausbildende Ionenwolke und deren hemmende Wirkung auf die Ionenbeweglichkeit. Diese Ionenwolke bedarf zu ihrer Ausbildung einer gewissen, wenn auch kleinen Zeit. Wenn nun mit wachsender Feldstärke der von den Ionen während dieser "Relaxationszeit" zurückgelegte Weg von der Grössenordnung der Ausdehnung der Ionenwolke wird oder diese gar übertrifft, kann es offenbar nicht mehr zur vollständigen Ausbildung der hemmenden Ionenwolke kommen. Die Ionenbeweglichkeit und damit die gemessene Leitfähigkeit muss deshalb mit wachsender Feldstärke γ ansteigen und zwar maximal bis zu einem Werte, der durch das vollständige Verschwinden der interionischen Hemmungen gekennzeichnet ist, wie dies, wenn auch aus anderen Gründen, ebenfalls für den Grenzwert des Aequivalent-Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung gilt.

Aus dem etwaigen Zurückbleiben des Grenzwertes $\Lambda_{\gamma,\infty}$ (für hohe Feldstärken) hinter dem Grenzwert $\Lambda_{v,\infty}$ (für hohe Verdünnungen v) hätte man folglich auf nicht vollständige Dissoziation schliessen und den "wahren" Dissoziationsgrad berechnen können. Durch die weitere Beobachtung von M. Wien und J. Schiele (14), dass bei schwachen Elektrolyten ein Spannungseffekt von noch wesentlich grösseren Ausmassen auftritt, wurde die Hoffnung auf eine derartige Berechnung der wahren Dissoziation allerdings hinfällig. Die Ursache für diesen erhöhten Spannungseffekt bei schwachen Elektrolyten ist noch nicht sicher bekannt. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Stossionisation. Jedenfalls ist eine Trennung dieser Erscheinung von dem oben besprochenen "normalen" Spannungseffekt und somit die Bestimmung wahrer Dissoziationsgrade aus dem Spannungseffekt heute nicht möglich.

Mit gewissem Erfolge sind dagegen optische Methoden mehrfach zum Studium der Dissoziationsverhältnisse starker und mittelstarker Elektrolyte herangezogen worden.

U.a. haben M. v. Halban (15), G. Scheibe (16), sowie H. Fromherz (17) mit ihren Mitarbeitern aus den Absorptionsspektren von Elektrolytlösungen und ihrer Konzentrationsabhängigkeit auf undissoziierte Anteile einer Anzahl starker und mittelstarker Säuren und Salze schon in verdünnten Lösungen geschlossen. Allerdings entbehren diese Ergebnisse z.T. noch der wünschenswerten Sicherheit, da es gerade in besonders interessierenden Grenzfällen schwer zu entscheiden ist, ob etwaige Aenderungen des molaren Extinktionskoeffizienten auf Bildung wahrer Verbindungen oder auf nur intermolekulare Beeinflussung zurückzuführen sind. Auch ist die Anwendbarkeit der Methode durch mancherlei Bedingungen eingeengt und deshalb das bisher vorliegende Material zu dürftig, um aus den Ergebnissen selbst die soeben genannten Unsicherheiten beseitigen zu können.

Aehnliches gilt für die, insbesondere von K. Fajans (18) und seinen Schülern, aus refraktometrischen Messungen an Elektrolytlösungen gezogenen Schlüsse. Mit ziemlicher Sicherheit kann man aussagen, dass in konzentrierteren Lösungen von Salzen und starken Säuren merkliche Anteile der Ionen so starke Wechselwirkungen aufeinander ausüben, dass daraus auf eine Aneinanderlagerung entgegengesetzt geladener Ionen unter Verdrängung ihrer Solvathülle geschlossen werden muss. Ob es sich um

Bildung wahrer undissoziierter Molekeln oder um rein elektrostatische Wirkungen handelt, lässt sich aber auch hier nicht entscheiden.

Vielleicht ist die schon mehrfach versuchte Heranziehung des R a m a n - E f f e k t e s berufen, diese Frage zu entscheiden. Aus den schon vorliegenden Messungen verdient in diesem Zusammenhange hervorgehoben zu werden, dass in den besonders durchsichtigen Fällen binärer Elektrolyte mit Atomionen, in deren konzentrierteren Lösungen nach anderen der oben genannten Methoden (z.B. nach N e r n s t) undissoziierte Anteile vorhanden sein sollen (wie etwa in den Alkalichloriden), eine die wahre chemische Bindung anzeigende Raman-Linie bisher nicht aufgefunden werden konnte.

C. Prinzip der eigenen Methode:
Messung von Ionen-Konzentrationsketten unter Zusatz von starken Elektrolyten in relativ hoher und konstanter Konzentration.

Angesichts der vorstehend geschilderten Sachlage habe ich - auf Veranlassung von Herrn Privatdozenten Dr. E. B a a r s - in dieser Arbeit versucht, unabhängig von neuen und unsicheren theoretischen Annahmen und Berechnungen, auf experimentellem Wege zu einer Lösung des Problems zu gelangen. Ich knüpfte dabei an die von J. N. B r ö n s t e d (19) lange vor Entwicklung der neuen Elektrolyttheorie mitgeteilte Beobachtung an, dass auf beliebige Ionengleichgewichte bei geringen bis mittleren Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz in der klassischen Form anwendbar ist, wenn als Lösungsmittel statt reinen Wassers die konzentrierte Lösung eines im übrigen indifferenten Salzes benutzt wird. Dieser überraschende Befund findet erst im Lichte der neuen Elektrolyttheorie seine überaus einfache Deutung. Da, wie oben angeführt, der Aktivitätskoeffizient einer jeden Ionenart eine Funktion der Konzentrationen und der elektrischen Eigenschaften s ä m t l i c h e r in der betrachteten Lösung anwesenden Ionen ist, bleiben unter den von B r ö n s t e d genannten Bedingungen die Aktivitätskoeffizienten der Gleichgewichtsteilnehmer auch bei Variation der Konzentrationen praktisch unverändert, falls diese Konzentrationsänderung genügend klein gegenüber der konstanten Zusatzsalz-Konzentration gehalten wird. Die oben für den einfachsten Fall der Dissoziation eines binären Elektrolyten genannte Beziehung:

$$K_a = \frac{c_{A^+} \cdot f_{A^+} \cdot c_{B^-} \cdot f_{B^-}}{c_{AB} \cdot f_{AB}} = K_c \cdot \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}} = \text{konstant} \quad (I)$$

geht somit, da $\frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}} = \text{konstant}$, über in

$$K_c = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} = \text{konstant} \quad (IV)$$

Das Prinzip lässt sich ohne weiteres auch auf heterogene Ionengleichgewichte übertragen. Die EMK einer Ionen-Konzentrationskette:

A	AB, c_x molar Zusatzsalz, C molar	AB, c_o molar Zusatzsalz, C molar	A

für die allgemein gilt:

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_x}{a_o} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\alpha_x \cdot c_x \cdot f_x}{\alpha_o \cdot c_o \cdot f_o} \qquad (V)$$

(n = Wertigkeit, a_x und a_o = Aktivitäten, f_x und f_o = Aktivitäts-Koeffizienten des potentialbedingenden Ions, α_x bezw. α_o = wahre Dissoziationsgrade von AB),

wird für den Fall, dass $C \gg c_x - c_o$, da sodann $f_x \approx f_o$, zu

$$E \approx \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\alpha_x \cdot c_x}{\alpha_o \cdot c_o} \qquad (VI).$$

Daraus ergibt sich für das Verhältnis der wahren Dissoziationsgrade in den beiden Halbketten:

$$\frac{\alpha_x}{\alpha_o} \approx \frac{c_o}{c_x} \cdot e^{\frac{EnF}{RT}} \qquad (VII)$$

Wie schon im Kettenschema zum Ausdruck gebracht, gilt die einfache Beziehung (V) und somit auch (VI) bezw. (VII) nur dann, wenn das Diffusionspotential an der Grenze der beiden Elektrolytlösungen eliminiert wird. Es ist ein weiterer Vorteil des hier geschilderten Verfahrens, dass ein Salzzusatz der gleichen hohen und konstanten Konzentration C auf beiden Seiten der Kette automatisch ein Verschwinden des Diffusionspotentials zur Folge hat. Es folgt dies unmittelbar aus der von H e n d e r s o n gegebenen Theorie des Diffusionspotentials, die für diese Grösse liefert: (4c)

$$E_{Diff.} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \frac{U_2 \cdot c_2}{m_2} - \sum \frac{U_1 \cdot c_1}{m_1} - \sum \frac{V_2 \cdot c_2'}{m_2'} + \sum \frac{V_1 \cdot c_1'}{m_1'}}{\sum U_2 \cdot c_2 - \sum U_1 \cdot c_1 + \sum V_2 \cdot c_2' - \sum V_1 \cdot c_1'} \cdot \ln \frac{\sum U_2 \cdot c_2 + \sum V_1 \cdot c_2'}{\sum U_1 \cdot c_1 + \sum V_1 \cdot c_1'}$$

(Hierin bedeuten U_1 und V_1 die Beweglichkeiten der Kationen bezw. Anionen der einen Kettenhälfte, U_2 und V_2 diejenigen der anderen Kettenhälfte, m_1 und m_1', m_2 und m_2' die entsprechenden Wertigkeiten, c_1 und c_1', c_2 und c_2' die zugehörigen Konzentrationen der Ionen (g-Aequiv./Lit.).

Wenn diese Beziehung quantitative Gültigkeit auch nur für verdünnte, vollständig dissoziierte Systeme beanspruchen kann, so unterliegt es unter Berücksichtigung alles dessen, was über den Mechanismus der Diffusionsketten bekannt ist, wohl keinem Zweifel, dass der oben gezogene Schluss auch unter anderen Bedingungen richtig bleibt.

Durch Messung von galvanischen Ketten der geschilderten Art lässt sich also ohne weiteres das Verhältnis der wahren Dissoziationsgrade zweier verschieden konzentrierter Lösungen desselben Elektrolyten

$$\beta = \frac{\alpha_x}{\alpha_o} \qquad \text{gewinnen.}$$

Ergibt sich dieses Verhältnis auch bei Variation der Konzentration c_x unverändert zu 1, so ist daraus weiter der unmittelbare Schluss auf praktisch vollständige Dissoziation zu ziehen, da nur in diesem Grenzfalle - von einigen besonders gelagerten Gleichgewichten sehr schwacher Elektrolyte, über die später noch diskutiert werden soll, abgesehen - ein von der Konzentration unabhängiger Dissoziationsgrad denkbar ist. Ist überdies α_o bekannt, können auch Absolutwerte α_x der wahren Dissoziationsgrade und daraus gemäss:

$$K_c = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} = \frac{\alpha_x^2 \cdot c}{1 - \alpha_x} = \text{konst.} \qquad \text{(IX)}$$

"Dissoziationskonstanten" als geeignete Masszahl des Spaltungsgleichgewichte ermittelt werden.

Dieser letzten Bedingung wird man vielfach mit hinreichender Annäherung genügen können, indem man c_o so klein wählt, dass mit praktisch vollständiger Dissoziation, also $\alpha_o = 1$, gerechnet werden darf. Falls dies bei schwächeren Elektrolyten bedenklich erscheint, weil so niedrige Konzentrationen erforderlich wären, dass daraus experimentelle Schwierigkeiten erwachsen könnten, steht nichts im Wege, den schwachen Elektrolyten AB auf der einen Kettenseite (siehe Schema) durch einen stärkeren Elektrolyten AB* zu ersetzen, der bei experimentell noch brauchbaren Konzentrationen c_o der obigen Bedingung ($\alpha_o = 1$) genügend nahe kommt. Da es für die zu messende Kette nur auf die Konzentrationen (bezw. Aktivitäten) des potentialbedingenden Ions ankommt und auch an den sonstigen Voraussetzungen der Methode nichts geändert wird, bleiben die vorstehend gezogenen Schlüsse auch dann in Geltung.

Von besonderem Nutzen wird das geschilderte Prinzip auch bei Untersuchung des Verhaltens stärkerer und schwächerer Elektrolyte in nichtwässerigen Medien sein. Dass in Medien kleinerer Dielektrizitätskonstante das durch die D e b y e - H ü c k e l ' schen Grenzgesetze beherrschte Gebiet noch weiter von den praktisch interessierenden Konzentrationen abrückt, wurde oben schon erwähnt. Daher werden auf schwache Elektrolyte die klassischen Gesetze in solchen Lösungsmitteln nicht mehr anwendbar sein unter Bedingungen, unter denen dies in Wasser mit hinreichender Genauigkeit noch der Fall ist. Schliesslich wird in nichtwässerigen Medien die Berechnung oder Eliminierung von Diffusionspotentialen wesentlich schwieriger, wenn nicht praktisch unmöglich, da die Kenntnis der hierzu erforderlichen Daten fast überall fehlt.

A l l e d i e s e S c h w i e r i g k e i t e n w e r d e n b e i A n w e n d u n g d e s e n t w i c k e l t e n P r i n z i p s u m g a n g e n .

Es wurde deshalb in dieser Arbeit neben dem in erster Linie wichtigen Lösungsmittel Wasser auch ein nichtwässeriges Lösungsmittel, und zwar Ammoniak, in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

II. Dissoziations-Verhältnisse von Säuren in flüssigem Ammoniak.

A. Frühere Arbeiten.

Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel hat in neuerer Zeit wieder zunehmend an Beachtung gewonnen. Infolge seines ausgeprägten Lösungs- und Ionisierungsvermögens für eine grosse Anzahl anorganischer, insbesondere aber organischer Stoffe scheint es besonders geeignet, die Kenntnisse über das elektrolytische Verhalten von Verbindungen im nichtwässerigen Medium zu erweitern und daraus interessante Vergleiche mit ihrem Verhalten in Wasser als Lösungsmittel anzustellen.

Eine Durchsicht des bisher vorliegenden Forschungsmaterials zeigt, dass quantitative Daten über das elektrolytische Verhalten von in Wasser eingehend untersuchten Verbindungen für flüssiges Ammoniak nur in beschränkter Anzahl vorliegen. Eine systematische Anwendung der neueren Elektrolyttheorie in bezug auf experimentelle Anordnung und Deutung der Versuchsergebnisse ist erst von wenigen Autoren versucht worden.

Die ersten umfangreichen, "klassischen" Arbeiten stammen hauptsächlich von E. C. F r a n k l i n , C. A. K r a u s (20) und Mitarbeitern, die qualitative Löslichkeitsbestimmungen der bekannteren anorganischen und organischen Verbindungen ausführten und für eine Reihe von Stoffen aus Leitfähigkeitsdaten Dissoziationskonstanten mit Hilfe einer modifizierten, empirisch gefundenen O s t w a l d 'schen Verdünnungsformel errechneten (K r a u s und B r a y).

H. P. C a d y (21) hat als erster 1905 das elektrolytische Verhalten dreier Salze : NaCl, $NaNO_3$, $AgNO_3$, mit Hilfe galvanischer Ketten der Art :

NaAmalg. (bezw. Ag)	$c_{konz.}$	$c_{verd.}$	NaAmalg. (bezw. Ag)

untersucht. Die elektromotorischen Kräfte liegen durchweg unter den von ihm gemäss

$$E = \frac{R\,T}{n\,F}\,\frac{2\nu}{u+v}\cdot \ln\frac{c_{konz.}}{c_{verd.}}$$ errechneten.

Die Differenz führte er im Sinne der zu damaliger Zeit noch allein geltenden "klassischen" Theorie auf unvollständige Spaltung zurück.

Erst in neuerer Zeit hat K. F r e d e n h a g e n (22a) im Rahmen einer eingehenden Untersuchung über das flüssige Ammoniak als Lösungsmittel eine Reihe von Ionen-Konzentrationsketten gemessen. Davon interessieren hier besonders Untersuchungen an Ammonium-Ionen-Konzentrationsketten, die von F r e d e n h a g e n mit Hilfe von Wasserstoff-Elektroden angestellt wurden.

Es ist heute bereits allgemein anerkannte Auffassung, dass in flüssigem Ammoniak die Ammonium-Ionen dieselbe Rolle übernehmen wie die Hydroxonium-Ionen in Wasser, und somit das Verhältnis der

Ammonium-Ionen-Aktivitäten in flüssigem Ammoniak in gleicher Weise die EMK einer galvanischen Kette mit Wasserstoffelektroden bedingt, wie das Verhältnis der Hydroxonium-Ionen-Aktivitäten in Wasser. Leider fehlen nähere Angaben über die experimentelle Ausführung, sodass schon aus dem Gesichtspunkt heraus, dass nur bei genauem Arbeiten im nichtwässerigen und zumal niedrig siedendem Medium zuverlässige Messergebnisse zu erzielen sind, eine kritische Beurteilung seiner Versuchsdaten auf Schwierigkeiten stösst. In den von ihm untersuchten Wasserstoff-Ionen-Konzentrationsketten, von denen einige angeführt seien:

$$1.\ \overset{+}{H_2} \,\Big|\, 0{,}1n\ NH_4NO_3 \,\Big|\, \overset{-70^\circ}{NH_4Br}\ \text{gesättigt} \,\Big|\, \overset{-}{H_2}$$

0,102 Volt

$$2.\ \overset{+}{H_2} \,\Big|\, 0{,}1n\ NH_4NO_3 \,\Big|\, NH_4Cl\ \text{gesättigt} \,\Big|\, \overset{-}{H_2}$$

0,218 Volt

$$3.\ \overset{+}{H_2} \,\Big|\, 0{,}1n\ NH_4NO_3 \,\Big|\, NH_4F\ \text{gesättigt} \,\Big|\, \overset{-}{H_2}$$

0,502 Volt

$$4.\ \overset{+}{H_2} \,\Big|\, 0{,}1n\ NH_4NO_3 \,\Big|\, 0{,}1\ n\ H_2O \,\Big|\, \overset{-}{H_2}$$

$\sim$ 0,21 Volt.

ist die in 0,1n NH_4NO_3-Lösung befindliche Elektrode immer positiv. Das würde z.B. in den Messungen 1,2 für die gesättigten NH_4Br- und NH_4Cl-Lösungen, deren Löslichkeit in fl.Ammoniak nach neuen Messungen von W.C. J o h n s o n und O.F. K r u m b o l t z (23) 5,15 bezw.1,80 Mol/Ltr.beträgt, noch kleinere Aktivitäten bedeuten, als sie die 0,1n NH_4NO_3-Lösung besitzt. Schon Z i n t l (24) hat dieses Ergebnis für unwahrscheinlich erklärt und die Vermutung ausgesprochen, dass die Wasserstoff-Elektrode in der Ammonium-Nitrat-Lösung Störungen durch das Nitrat-Ion erfahren könnte. Es ist tatsächlich mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die auch im Widerspruch zu meinen eigenen Messungen stehenden Potentialwerte bei F r e d e n h a g e n auf einer Oxydation des an der Elektrode befindlichen "aktiven" Wasserstoffs beruhen. Es ist bekannt, dass wässerige Ammonium-Nitrat-Lösung von naszierendem Wasserstoff leicht reduziert wird und somit durchaus wahrscheinlich, dass - auch in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel - ein analoger Vorgang unter dem katalytischen Einfluss des Platins an der Wasserstoffelektrode erfolgen wird. In dem Zusammenhange sei noch erwähnt, dass ein eigener Versuch, Ketten mit Orthonitrophenol der Zusammensetzung:

$$H_2 \,\Big|\, \left[C_6H_5 \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}\right] \,\Big\|\, \left[H\ Cl\right] \,\Big|\, H_2 \qquad \text{zu messen,}$$

scheiterte, da schwankende Potentiale auftraten, wobei die Elektrode in der Orthonitrophenol-Lösung stark positiv geladen war.

Die von F r e d e n h a g e n aus seinen Potentialmessungen errechneten Ionen-Konzentrationen können ausser wegen der vorstehend geäusserten Bedenken auch deswegen als unwahrscheinlich angesehen werden, weil das in die gefundene EMK eingehende Diffusionspotential völlig unberücksichtigt bleibt.

E. Z i n t l (24) hat in letzter Zeit eine Reihe von Ammoniumchlorid-Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak mit der Chinhydronelektrode (als Ersatz für die Wasserstoffelektrode) gemessen und hierbei erstmalig versucht, die Ergebnisse unter der Annahme völliger Dissoziation des Ammoniumchlorids mit Hilfe der neueren Elektrolyttheorie (Grenzgesetz von D e b y e - H ü c k e l unter Berücksichtigung mittlerer Ionendurchmesser, siehe Gleichung III) zu beschreiben.

Er setzt in dem von ihm untersuchten Kettentypus:

Pt Chinhydr.	$NH_4Cl(C_1)$	$NH_4Cl(C_2)$	Pt Chinhydr.

$(C_1 > C_2)$

für die EMK.

$$E = \frac{2u}{u+v} \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{c_1 \cdot f_1}{c_2 \cdot f_2} \quad ,$$

wobei u und v die Beweglichkeiten des Ammonium- und Chlor-Ions, C_1 und C_2 die Ammoniumchlorid-Konzentrationenen, f_1 und f_2 die nach D e b y e - H ü c k e l berechneten Aktivitäts-Koeffizienten der Ammonium-Ionen bei den zugehörigen Salz-Konzentrationen sind.

Der Faktor $\frac{2u}{u+v}$ soll dem in der Kette wirksamen Diffusionspotential Rechnung tragen. Bei diesem Ansatz nun ist Z i n t l offenbar ein Irrtum unterlaufen. Für den Typus dieser Kette (Kationen-Konzentrationskette 1.Art) errechnet sich der Faktor $\frac{2v}{u+v}$, während Z i n t l fälschlicherweise (durch Vertauschen von v mit u im Zähler) $\frac{2u}{u+v}$ in seine Beziehung einsetzt.

(Ueberdies erscheint es auch sehr fraglich, ob der korrigierte Ansatz in dieser einfachen Form noch gültig wäre.)

Trotz des falschen Ansatzes für das Diffusionspotential findet Z i n t l weitgehende Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Potentialwerten. Man kann daraus nur folgern, dass seine Berechnung der Aktivitätskoeffizienten sicherlich falsch ist. Da der mittlere Ionendurchmesser des Ammoniumions in flüssigem Ammoniak unbekannt ist und nach Z i n t l keine zuverlässigen Messungen der Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ammoniaks bei -50^0 vorliegen, die beiden Grössen aber gemäss Gleichung (III) zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten erforderlich sind, ermittelte Zintl sie aus zwei seiner eigenen Messungen, wobei er dieser Berechnung wieder den falschen Ansatz für das Diffusionspotential zu Grunde legt. Er findet dabei für den mittleren Durchmesser des Ammonium-Ions $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, für die Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks den Wert 42,4. Da nach den in der Literatur vorliegenden Messungen die DK. des Ammoniaks etwa 23 betragen dürfte, besitzt der von Z i n t l benutzte Wert 42,4 offenbar nur (wie Z i n t l selbst zugibt) den Charakter einer Rechengrösse. Die gefundene Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist somit lediglich ein Beweis dafür, wie leicht es gelingt, experimentelle Befunde durch Einführung willkürlicher Konstanten bei der Berechnung in Einklang mit der geforderten Theorie zu bringen.

Dass die Z i n t l 'schen Daten die Annahme praktisch vollständiger Dissoziation des Ammoniumchlorids in flüssigem Ammoniak überzeugend bestätigten, kann somit schwerlich behauptet werden. Das gleiche gilt auch für den Versuch Z i n t l s , unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante 42,4 und passend gewählter Ionenradien die Ergebnisse von H.P. C a d y (21) im Sinne der neueren Theorie zu deuten.

B. Eigene potentiometrische Messungen.

1. Kettenanordnung und Experimentelles.

Kettenanordnung.

Die kritische Sichtung der in der Literatur vorliegenden Arbeiten mit flüssigem Ammoniak hat ergeben, dass man aus dem vorhandenen Zahlenmaterial ausser wegen Bedenken experimenteller Art schon deswegen keine sicheren Schlüsse auf das wirkliche Verhalten von Elektrolyten in flüssigem Ammoniak ziehen kann, weil es zur Aufstellung exakter Ansätze im Sinne der neueren Elektrolyttheorie z.Zt. noch an genauerer Kenntnis einzelner Faktoren mangelt. Auch wird der Anwendungsbereich der D e b y e - H ü c k e l 'schen Grenzgesetze in flüssigem Ammoniak, einem Lösungsmittel relativ kleiner Dielektrizitätskonstante, auf sicherlich noch kleinere Konzentrationen als in Wasser eingeengt werden (siehe Abschn.I, S.10). Angesichts dieser Sachlage erscheint es einleuchtend, nicht durch mehr oder minder unsichere Berechnungen der interionischen Kräfte und des Diffusionspotentials, sondern durch ihre experimentelle Eliminierung gemäss der oben (S.8) erörterten Methode die Klärung der wirklichen Dissoziationsverhältnisse zu versuchen.

Ich habe zunächst das Studium einer Anzahl von Wasserstoffverbindungen in Angriff genommen, die einen mehr oder minder beträchtlichen Umsatz mit den Ammoniak-Molekeln des Lösungsmittels zu Ammoniumsalz:

$$HX + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + X^-$$

in Analogie zu ihrem Verhalten in Wasser:

$$HX + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + X^-$$

(unter Bildung von Hydroxonium-Salzen) erwarten liessen.

Aus später noch im einzelnen zu erörternden Gründen wurden gewählt: Chlorwasserstoff, Essigsäure, Phenol und Wasser.

Bei der Suche nach einem Zusatzelektrolyten erwies sich Kaliumjodid als besonders geeignet. Es besitzt eine genügend hohe Löslichkeit und ist auch als sicherlich starker Elektrolyt anzu-

sehen. Die Beweglichkeit beider Ionen in flüssigem Ammoniak wird in verdünnten Lösungen als annähernd gleich (25) angegeben:

$u_{K^+} = 168, \quad v_{J^-} = 169 \quad (6ei\ -33{,}9^\circ)$

(Allerdings könnte man vermuten, dass dies in höheren Konzentrationen nicht mehr ganz zutreffend bleibt.) Infolge der annähernd gleichen Ionenbeweglichkeit könnte so bei vielleicht schwer zu vermeidenden kleinen Konzentrationsunterschieden des Kaliumjodids auf beiden Seiten der Kette dennoch kein störendes Diffusionspotential auftreten.

Da quantitative Daten über die Löslichkeit des Kaliumjodids in flüssigem Ammoniak nicht vorliegen, habe ich diese, allerdings nur roh, in Anlehnung an eine u.a. von P. C. S c h e r e r (26) beschriebene, einfache Methode bestimmt. Es ergab sich in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Löslichkeit L in Mol/Ltr.

t	L
-70°C	3,6
-50°	4,8
-30°	6,0

Danach steigt die Löslichkeit des Kaliumjodids annähernd linear mit der Temperatur an. Das verwandte Präparat war reinstes Produkt von Kahlbaum, Marke: "Kalium jodatum neutrale".-

---

Der Kettentypus für sämtliche Messungen in flüssigem Ammoniak war folgender:

$t = -50^\circ$

$$H_2/Pt \;\Big|\; \begin{matrix}[HX] = c_x \\ [KJ] = C\end{matrix} \;\Big\|\; \begin{matrix}[HX'] = c_o \\ [KJ] = C\end{matrix} \;\Big|\; H_2/Pt$$

Hierin bedeutet C die in beiden Elektrodenlösungen gleiche und konstante Konzentration des Kaliumjodids, die ausser bei den ersten Messungen immer etwa 3,2 Mol/Ltr. betrug. In der rechten Halbkette ist $[HX'] = c_o$ die in allen Messungen praktisch gleiche, kleine Konzentration (Mol/Ltr.) einer starken Säure. Für c_o wurde durchweg eine Konzentration von etwa 0,01 Mol/Ltr. gewählt, da bei einem solchen Wert der Konzentration noch mit genügender Sicherheit mit praktisch vollständiger Dissoziation gerechnet werden dürfte, mithin die Brutto-Säurekonzentration gleich der Wasserstoff- bezw. Ammonium-Ionen-Konzentration angesetzt werden konnte. Andererseits ist bei noch kleineren Werten von c_o u.U. mit Störungen infolge von Ionenadsorption und ähnlichen Fehlern zu rechnen.

In der linken Halbkette bedeutet $[HX] = c_x$ die veränderliche Konzentration einer Säure, deren Dissoziation untersucht werden soll.

Experimentelles.

Die Messzelle (Fig.2), die der von Z i n t l (24) benutzten nachgebildet ist, besteht aus einer geeigneten Kombination zweier U-Röhren. Diese Anordnung hat den Vorzug, in derselben Apparatur unter Luftabschluss die saubere Herstellung der Elektrolytlösungen und die Messung auch bei Verwendung niedrig siedender Lösungsmittel zu gestatten. In den unteren, mit 1/10 cm^3 Teilung versehenen, etwa 12 cm^3 fassenden Schenkeln A_1 und A_2 werden die Elektrolytlösungen präpariert, in den oberen Schenkeln B_1 und B_2 findet anschliessend die Messung der durch Wasserstoff hinaufgedrückten, fertigen Lösungen statt. B_1 und B_2 sind durch ein Mittelstück C miteinander verbunden, in dem sich ein gut ansitzender Schliff D befindet, der den elektrolytischen Kontakt zwischen beiden Kettenhälften vermittelt. Ein schmaler Rand oben und unten an der Schliffläche von D ist durch etwas neutrales Vakuumfett abgedichtet. Es wird dadurch ein Eindringen von Flüssigkeit in C vermieden. U-Röhren und Mittelstück sind oben durch eingeschliffene Glaskappen verschliessbar. Schmale, mit Glashähnen versehene Glasröhren verbinden die Messzelle mit den übrigen Teilen der Apparatur, deren Zweck später geschildert wird.

In den Schenkeln B_1 und B_2 befinden sich je ein Paar platinierte Platindrähte von 8 mm Länge und 1/2 mm Durchmesser, die sich als Material für Wasserstoffelektroden auch beim Arbeiten in flüssigem Ammoniak als durchaus zuverlässig erwiesen. Die Doppelelektroden dienten zur Kontrolle auf richtige Potentialeinstellung. Stets wurden zuerst die in derselben Lösung befindlichen Elektroden gegen einander gemessen, alsdann je eine Elektrode der einen gegen je eine Elektrode der anderen Lösung. Nur solche Messungen wurden als zuverlässig erachtet, die im ersten Falle keine Abweichung von Null, im zweiten für jede Elektrodenkombination gleiche, konstante und reproduzierbare Potentiale ergaben. Bei allen untersuchten Elektrolytlösungen war dies im allgemeinen ohne Schwierigkeiten zu erreichen, nur bei Messungen von Lösungen sehr kleiner Säurekonzentrationen traten gewisse Unsicherheiten auf (siehe früher S.15 d.Arb.).

Im Gegensatz dazu gibt Z i n t l an, dass er, trotz Anwendung verschiedenen Elektrodenmaterials, mit Wasserstoffelektroden keine konstanten und reproduzierbaren Potentiale erhalten konnte. Er vermutet, dass die Störungen auf der vergiftenden Wirkung der Quecksilberdämpfe aus der zum Evakuieren benutzten Quecksilberpumpe beruhen könnten. Ich selbst habe keine darauf deutenden Beobachtungen gemacht, glaube vielmehr, die Ursache der Störung, was zunächst die Platin-Elektrode betrifft, in ungeeigneter Beschaffenheit der Platinierung zu sehen. Nach meinen Erfahrungen liefern auch in flüssigem Ammoniak durchaus konstante und reproduzierbare Potentiale Platinmohr-Ueberzüge, deren Herstellung unter genauer Einhaltung der von O s t w a l d - L u t h e r (27) angegebenen Arbeitsvorschrift erfolgt ist, wobei ganz besonders darauf zu achten ist, dass die Platinierung unter schwacher, aber deutlich sichtbarer Wasserstoffentwicklung erfolgt. Nur dann entsteht ein brauchbarer Platinmohr-Ueberzug von tiefschwarzem Aussehen, der aus offenbar sehr kleinen Partikelchen besteht und infolge seiner grossen Oberfläche oder sonstiger günstiger Eigenschaften eine störungsfreie Elektrodenfunktion am besten gewährleistet. Bei Platinierung ohne Wasserstoffent-

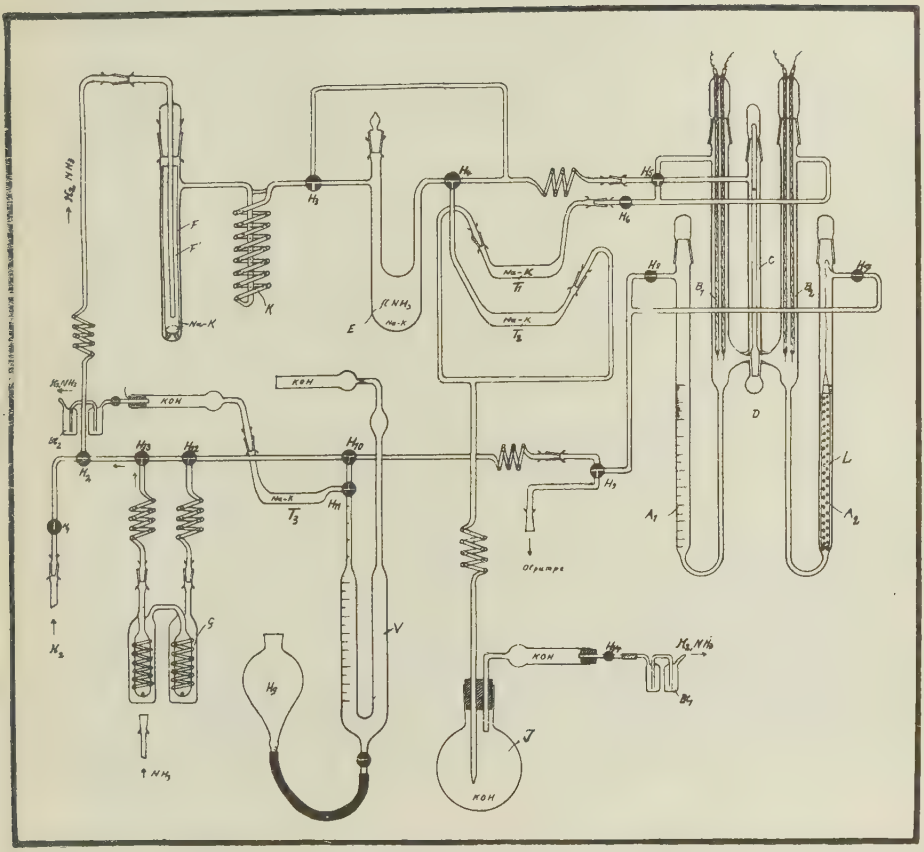

Fig.2 :

Apparatur zur Messung von Ionenkonzentrationsketten (Wasserstoffketten) in flüssigem Ammoniak.

wicklung (kleinere Stromstärke) erhält man grau-schwarze Ueberzüge (grössere Partikelchen), die keine konstanten Potentiale lieferten. Offenbar ist beim erfolgreichen Arbeiten in flüssigem Ammoniak eine bestimmte Beschaffenheit des Platinmohrs von wesentlicher Bedeutung, während erfahrungsgemäss bei Messung wässeriger Elektrolytlösungen kleine Abweichungen von obiger Vorschrift sich nicht derart störend auswirken.

Der b e n u t z t e W a s s e r s t o f f wurde elektrolytisch mit Nickelelektroden aus etwa 30%-iger Natronlauge entwickelt, durch Leiten über ein mit Palladiumasbest gefülltes Quarzrohr, das elektrisch auf etwa 200° erhitzt wurde, von Sauerstoffspuren befreit und über festem Kaliumhydroxyd (Pastillen) vorgetrocknet (28).

G a s f ö r m i g e s A m m o n i a k , das nach früher ausgeführten Prüfungen (29) einen hohen Reinheitsgrad besass, wurde der Stahlflasche entnommen, nach Passieren eines Blasenzählers mit konz. Kalilauge zwecks Absorption von Wasser und Kohlensäure durch ein mit Kaliumhydroxyd-Pastillen gefülltes, etwa 1 m langes Rohr geleitet. Das so vorgetrocknete Gas trat sodann durch H_{13} (Fig.2) in die Apparatur ein. (Gefäss G kann abgenommen werden.)

Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, kann die gesamte Apparatur durch mehrere Glasschliffverbindungen in einzelne Teile zerlegt werden. Vor den Glasschliffverbindungen befinden sich elastische Glasspiralen, um die Einzelteile spannungsfrei aneinander fügen zu können. Vor Beginn der Operation werden sämtliche Teile der Apparatur mit heisser Chromschwefelsäure gereinigt, gründlich mit destilliertem Wasser ausgespült und an Luft vorgetrocknet. Dann setzt man alle Hähne und Schliffe ungefettet ein und schickt durch die zusammengefügte Apparatur einen trockenen Wasserstoffstrom, bis sie praktisch trocken ist. Nach sorgfältiger Einfettung und Abdichtung der Hähne wird weiter zur Beseitigung letzter Feuchtigkeitsspuren und zur Prüfung auf Luftdichtigkeit von H_9 aus mit der Oelpumpe etwa 30 Min. lang bis auf ca. 1/100 mm evakuiert. H_9 wird geschlossen und Wasserstoff durch langsames Oeffnen von H_1 in die Apparatur eingeleitet. Der Vorgang der Evakuierung (jetzt etwa 5 Min.) und Wasserstoffbeschickung wird noch zwei Mal wiederholt.

Um ein möglichst wasserfreies, flüssiges Ammoniak zu erhalten, ist es erforderlich, die in die Apparatur eintretenden, mit Kaliumhydroxyd vorgetrockneten Wasserstoff- und Ammoniakgase innerhalb der Apparatur noch einer letzten intensiven Trocknung zu unterziehen. Ferner müssen auch die Austrittsstellen beider Gase vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt werden. Sehr geeignet zur intensiven Trocknung und bequem handlich erwies sich eine flüssige Legierung von Kalium und Natrium, die einfach herzustellen ist: Ungefähr gleiche Mengen Kalium und Natrium in Stücken mit blanker Oberfläche werden in einen kleinen, mit Xylol gefüllten Rundkolben eingeworfen. Man erhitzt langsam und presst die flüssig gewordenen Metalle vorsichtig mit einem Glasstab aneinander, bis sie zusammenfliessen und eine homogene Flüssigkeit bilden. Nach Erkalten führt man einen kapillar zulaufenden, mit Gummiball versehenen Glasheber in die Legierung ein, saugt die Flüssigkeit hoch und bringt sie zur ständigen Aufbewahrung in absoluten Aether.

Mit dem Glasheber wird eine geeignete Legierungsmenge zunächst in das Trocknungsgefäss F eingeführt. Die obere Glaskappe

von F wird abgenommen, während Wasserstoff in Richtung H_1, H_2 bei F austritt, Rohr F' herausgezogen und eine geeignete Menge Legierung mit dem Heber schnell eingetropft. Man dreht das wagerecht gehaltene Rohr, bis die innere Wand mit einer dünnen, blanken Metallschicht bedeckt ist, und belässt am Boden noch einen grösseren Vorrat der Legierung. Nach Wiedereinführung von F' in F wird noch eine Zeitlang Wasserstoff durchgeleitet. Die aus der Zeichnung ersichtliche Form des Trockengefässes F ermöglicht dadurch besonders intensive Trocknung, dass das vorbeistreichende Gas auf kleinem Raum mit einer relativ grossen, durch bequeme Erneuerung immer blank gehaltene Metalloberfläche in Berührung kommt.

In gleicher Weise wird in das Vorkondensationsgefäss E nach Oeffnen des Glasstopfens etwa 1 cm^3 Legierung im Wasserstoff-Gegenstrom eingeführt. Erst nach 6-7 maliger Füllung von E mit je 40 cm^3 flüssigem Ammoniak war die darin befindliche Legierung merklich zersetzt (Aufhellung der tiefblauen Farbe der Lösung von Alkalimetall in fl. Ammoniak), ein Beweis für die gute Vortrocknung des in E zur Kondensation gebrachten Ammoniaks.

Schliesslich wurden auch die vor den Austrittsöffnungen der Gase eingeschalteten flachen Glasröge T_1, T_2, T_3 mit Legierung beschickt. Dann wird bei geschlossener Messzelle der übrige Teil der Apparatur nochmals evakuiert, um mit der Legierung mitgeführte Aetherreste zu entfernen, und wieder mit Wasserstoff angefüllt.

Die anschliessende A m m o n i a k k o n d e n s a t i o n ging folgendermassen vonstatten:

Das durch $H_{1,3}$ eintretende (vorgetrocknete) Gas geht über H_2, F in die Vorkühl-Spirale K, die sich in einem zu einem Drittel mit Aetherkohlensäure gefüllten versilberten Vakuumbecher befindet. Das abgekühlte Gas geht über H_3 in das Vorkondensationsgefäss E, das völlig in einen gleichen Vakuumbecher mit Aether-Kohlensäure eintaucht. Von da ab verzweigt sich der Weg. Er geht einmal (während der Vorkondensation) über H_4, ein darauffolgendes Trocknungssystem T_2 (Na-K-Legierung) J (KOH) und Blasenzähler Bl_1 (konz.KOH-Lösung) ins Freie. Der Rundkolben J besitzt ein grösseres Volumen, um bei etwa entstehenden Druckdifferenzen zwischen Atmosphäre und Innenraum der Apparatur ein Eindringen von Luft in die Apparatur zu verzögern.

Der zweite Weg führt während der endgültigen Kondensation über H_4 und H_5 in die Messzelle. Nachdem E mit flüssigem Ammoniak angefüllt ist, wird ddr erste Flüssigkeitsanteil durch langsames Senken des Kältebades über den ersten Weg verdampft, der mittlere Anteil gelangt in die Messzelle. Das Gas geht über B_1 bezw. B_2 nach A_1 bezw. A_2 , wo die Kondensation erfolgt. Hierbei tauchen nur die unteren Teile von A_1 und A_2 in ein Kältebad ein (dessen Beschreibung S.20). Während Vor- und endgültiger Kondensation des Ammoniaks geht ein langsamer Wasserstoffstrom in derselben Richtung durch die Apparatur. Der Austritt des Wasserstoffes bezw. des mitgeführten Ammoniakgases aus der Messzelle erfolgt über H_7 bezw. H_8 , H_9 , H_{10}, H_{11} , T_3 , Bl_2. Durch entsprechende Drosselung der Hähne H_8 und H_7 kann man die Kondensationsgeschwindigkeit derart regulieren, dass in beiden Röhren A_1 und A_2 bequem bis auf 1/10 cm^3 gleiche Flüssigkeitsvolumina erhalten werden. Haben die Lösungen in A_1 und A_2 das gewünschte, gleiche Volumen erreicht, dann wird nach Abstellen des Ammoniakstromes (bezw. Leiten über den ersten Austrittsweg) das Kältebad langsam gehoben (bei schnel-

lem Heben leicht Eindringen von Luft infolge Druckdifferenzen !), bis auch die Messröhren B_1 und B_2 vollständig ins Bad eintauchen, und ein langsamer Wasserstoffstrom in umgekehrter Richtung über H_1, H_2, H_{13}, H_{12}, H_{10}, H_9, H_8 bezw. H_7 in die Messzelle geschickt, der beide Flüssigkeiten von A_1 und A_2 nach B_1 und B_2 hinaufdrückt und (nach Durchperlen der Flüssigkeiten) die Zelle über H_6, J, Bl_1 wieder verlässt. Die in B_1 bezw. B_2 stehenden Flüssigkeiten sind nunmehr zur Messung bereit.

Zur Erzielung h i n r e i c h e n d e r T e m p e r a t u r k o n s t a n z wurde ein in Anlehnung an E. Z i n t l (30) konstruierter Kryostat benutzt, der recht gut arbeitete und Konstanz der Temperatur bis auf ± 0,1° ergab. Anstelle der von Z i n t l beschriebenen einfachen Relaisschaltung erwies sich ein Elektronenröhren-Relais als sehr brauchbar. Durch die Unterbrechungsstelle Platindraht-Quecksilber fliesst dann ein so minimaler Strom, dass keine Oxydation des Quecksilbers eintritt, demzufolge ein elektrischer Klöppel überflüssig wird.

Präparierung der Elektrolytlösungen.

Das Zusatzsalz wurde bei jeder Messung vor der Ammoniakkondensation in die leeren Röhren A_1 bezw. A_2 eingeführt, ebenso ein Teil der zu untersuchenden Stoffe. Bei einer Anzahl von Messungen jedoch war es notwendig, die erforderlichen Mengen der zu untersuchenden Ionenbildner in die bereits fertigen Kaliumjodidlösungen einzuführen. Die zur Untersuchung kommenden Wasserstoffverbindungen von Säurecharakter konnten natürlich nötigenfalls durch ihre Ammoniumsalze ersetzt werden.

1) Salzsäure (Ammoniumchlorid).

Zur Herstellung verschiedener Konzentrationen von Ammoniumchlorid wurden wässerige Stammlösungen der Normalität 1,0, 0,1, 0,01 angesetzt. Das verwandte Salz war reinstes Produkt von Kahlbaum, es wurde vor Gebrauch einer analytischen Nachprüfung unterzogen.

Die jeweils erforderlichen Volumina der Stammlösungen wurden mit geeichten Volumpipetten in die Röhren A_1 bezw. A_2 eingeführt. Nach Eindampfen zur Trockne unter vermindertem Druck (Oelpumpe: 1/100 mm), wobei nach Angaben von Z i n t l (24) kein nennenswerter Verlust von Ammoniumchlorid zu befürchten ist, passierte noch ein trockener Wasserstoffstrom bei 30-40° 30 Min. lang die Messzelle.

2) Essigsäure (Ammoniumacetat).

Die Flüchtigkeit bezw. Unbeständigkeit des Ammoniumacetats gestattete es nicht, eine wässerige Lösung der Substanz einzuführen und durch Evakuieren analog 1) zu trocknen. Es wurden deshalb Lösungen von Essigsäure in einem leichter flüchtigen Medium, nämlich in absolutem Aether, benutzt.

Ausgangslösung war eine 1-normale ätherische Lösung von Essigsäure, die durch Abwägen von entsprechenden Mengen reinster, wasserfreier Essigsäure (Kahlbaumprodukt) im trockenen Messkolben und Auffüllen mit Aether bis zur Marke bei Zimmertemperatur herge-

stellt wurde. Daraus liessen sich durch Verdünnen mit Aether Lösungen kleinerer Essigsäurekonzentration erhalten.

Wie bei 1) beschrieben, dienten wiederum geeichte Volumpipetten zum Einführen geeigneter Mengen der Stammlösungen in die Röhren A_1 bezw. A_2. Ein bei etwa 30° durchgeschickter, trockner Ammoniakstrom verdampfte in kurzer Zeit den Aether, und entfernte letzte Wasserspuren aus dem zurückbleibenden, neutralen Ammoniumacetat. Eigene Prüfungen ergaben, dass bei 1-stündig. Durchleiten von trockenem Ammoniak kein Substanzverlust auftrat, das Ammonacetat bei derartiger Trocknung im Strome überschüssigen Ammoniaks also unzersetzt blieb.

3) Phenol (Ammoniumphenolat).

Das benutzte Präparat war reinstes Produkt von Kahlbaum: "Phenol für wissenschaftliche Zwecke".

Das Einbringen in die Messzelle konnte völlig analog dem unter 2) geschilderten Verfahren bei Benutzung einer ätherischen Stammlösung erfolgen. Da es sich beim Phenol jedoch als wünschenswert herausstellte, den Konzentrationsbereich der zu untersuchenden Lösungen stärker zu variieren, fand dieses Verfahren nur zur Herstellung der verdünntesten Lösungen Verwendung, während konzentriertere Lösungen durch anschliessendes Einbringen abgewogener Mengen festen Phenols gewonnen wurden.

Nach Beendigung der ersten Messung bei kleinster Phenolkonzentration wurde die Lösung aus Rohr B durch einen Wasserstoffstrom wieder nach A hinabgedrückt. Nun hob man die Glaskappe von A ab, wobei durch die Oeffnung ständig ein Wasserstoffstrom mittlerer Stärke austrat, und warf die erforderlichen abgewogenen Phenolmengen in die Lösung ein. Bei schnellem Arbeiten war so ein Eindringen merklicher Luftmengen nicht zu befürchten. Nach Einwerfen des Phenols und Verschluss der Kappe ging zur Vertreibung der eingedrungenen Luftspuren etwa 5 Min. lang ein Wasserstoffstrom durch die Lösung, der gleichzeitig schnelle Auflösung des Phenols und gleichmässige Durchmischung der Lösung bewirkte. Dann wurde die für eine neue Messung wieder bereite Lösung nach B hinaufgedrückt.

Das einzuwerfende Phenol befand sich in kleinen, dünnwandigen, oben offenen Röhrchen, die rundum durchlocht und mit einem dünnen Platinanhängedraht versehen waren. Nach eintägiger Trocknung im Exsikkator über Kaliumhydroxyd nahm man kurz vor dem Einwerfen in die Messzelle eine genaue Wägung vor.

4) Wasser.

Auch Lösungen von Wasser in flüssigem Ammoniak sollten in einem grösseren Konzentrationsbereich zur Untersuchungkommen. Bei diesen Messungen, naturgemäss besonders bei denjenigen mit geringsten Wasserkonzentrationen, musste mit erhöhter Sorgfalt auf das Fernhalten von unkontrollierten Wasserspuren bei dem Prozess der Ammoniakkondensation, bei Herstellung des Kaliumjodids (siehe S.22) und bei Einbringen des Wassers selbst in die Apparatur geachtet werden. Um kleine Mengen mit genügender Genauigkeit in die Messzelle einführen zu können, wurde folgende Methode angewandt:

Nach dem allgemeinen Gasgesetz berechnet sich unter Berücksichtigung des H e n r y 'schen Partialdruckgesetzes das Gesamtvolumen v eines bei der Temperatur T mit flüssigem Wasser im Gleichgewicht befindlichen Gemisches aus Wasserstoff und g Gramm Wasserdampf zu

$$v = \frac{g\,R\,T}{M\,p}, \qquad (X)$$

worin ferner p den Dampfdruck des Wassers bei T^{o} abs., M das Molargewicht des Wassers und R die Gaskonstante bedeuten.

Das gewünschte Gasvolumen und somit eine bestimmte kleine Menge Wasserdampf wird auf folgendem Wege erhalten: Ein hinreichend langsamer Wasserstoffstrom perlt bei Zimmertemperatur (T^{o}abs.) in kleinen Blasen durch die mit destilliertem Wasser gefüllten Gefässe G (Fig.2), woselbst die Sättigung mit Wasserdampf erfolgt, gelangt in die Gasbürette V, die er der Länge nach durchstreicht, um oben (KOH-Rohr) wieder auszutreten. Nach 10-15 Min. Gasdurchgang war anzunehmen, dass die Bürette mit dem mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoff angefüllt und auch Sättigungsgleichgewicht zwischen Wasserdampf und Wasseradsorptionshaut der Glaswände eingetreten war. Nach Abstellen des Wasserstoffstromes misst man mit dem Quecksilber-Niveaurohr das erwünschte Gasvolumen bei Atmosphärendruck ab, wobei der Gasüberschuss über H_{11}, Bl_2 abgelassen wird. Dann drückt man durch weiteres Heben des Niveaugefässes das Gas aus der Bürette hinaus und führt es über H_{11}, H_{10}, H_9, H_8 durch A_1 hindurch. Ein nachfolgender trockener Wasserstoffstrom nimmt die noch in den Zuleitungsröhren befindlichen Gasanteile mit. A_1 und A_2 befinden sich, schon mit Kaliumjodid versehen, im Kältebad (-50°). Aus dem A_1 durchströmenden Gasgemisch wird der Wasserdampf ausgefroren, und der Vorgang der Ammoniakkondensation kann nun beginnen.

So wurden stets die ersten, verdünntesten Lösungen hergestellt. Zur Erzielung höherer Wasserkonzentrationen brachte man abgewogene, in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzene Wassermengen analog wie für das feste Phenol beschrieben, in die Lösung ein. Die Glaskugel zerspringt sofort in der Lösung durch Gefrieren des Wassers, das freigelegte Eis löst sich beim Durchmischen der Lösung leicht auf. Da hierbei schon grössere Wassermengen in Lösung eingeführt werden, ist das etwaige geringfügige Eindringen von Luftfeuchtigkeit während des Oeffnens der Glaskappe von keinem nennenswerten Einfluss auf die Wasserkonzentration der Lösung.

Die B e s c h i c k u n g der Röhren A_1 und A_2 mit trokkenem K a l i u m j o d i d wurde v o r B e g i n n d e r A m m o n i a k k o n d e n s a t i o n und (ausser bei den Messungen mit Wasser) n a c h d e r P r ä p a r i e r u n g der für die kleinsten Konzentrationen erforderlichen S ä u r e - bezw. A m m o n i u m s a l z m e n g e n unternommen.

Bevor es gelang, eine geeignete Methode zur glatten Auflösung völlig trockenen Kaliumjodids in flüssigem Ammoniak zu finden, waren einige experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden. Zunächst wurde das gut getrocknete Salz in Pulverform in A_1 und A_2 eingeführt. Bald nach Beginn der Ammoniakkondensation jedoch verstopften sich die kapillaren Zuführungen derart mit festen Salzteilchen, dass unter unerwünschter Druckerhöhung der Kondensationsvorgang zum Stillstand kam. Um dem abzuhelfen, wurde das Kalium-

jodid in Form von Pastillen in die Röhren eingeführt. Bei einer derartigen Präparierung des Kaliumjodids konnte zwar ungehinderte Ammoniakkondensation und Lösung des Salzes erfolgen, diese Methode erwies sich jedoch in der Folge als unbrauchbar, da es sich nicht vermeiden liess, dass beim Pressen der Pastillen auch bei raschem Arbeiten störende Feuchtigkeitsmengen aus der Luft vom Salz absorbiert wurden, die sich durch nachträgliches Trocknen der festen Pastillen kaum mehr beseitigen liessen. Die so in Lösung eingebrachten Wasserverunreinigungen, die nach dem Vorgang:

$$NH_3 + H_2O \leftrightharpoons NH_4^+ + OH^-$$

jedenfalls zu einem Teil Ammoniumionen liefern, könnten in unkontrollierter Weise die Ammoniumionenkonzentration erhöhen und dadurch Fälschungen der Potentialwerte verursachen, was besonders stark bei Vorliegen kleiner Säurekonzentrationen ins Gewicht fallen würde.

Diese Fehlerquelle wurde schliesslich dadurch beseitigt, dass man das Salz anstatt in Form von festen Pastillen wieder als gut zu trocknendes, lockeres Pulver mit Hilfe geeigneter Trocknungs- und Auflösungsröhren in A_1 und A_2 einführte. Diese, oben offenen Röhrchen (Fig.3) L bestanden aus dünnem Glas und waren ringsum im Abstande von einigen Millimetern mit kleinen Löchern versehen. Oben war ein dünner Platindraht zum Halten und Transportieren befestigt. Die Röhrchen wurden mit vorgetrocknetem Kaliumjodid locker angefüllt und in ein reagenzglasförmiges Trocknungsgefäss Tr (Fig. 3) eingestellt. Die Apparatur wurde sodann in einem Schwefelsäurebad bei 130-150° 1 Std.lang erhitzt, wobei ein langsamer, trockener Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Um nun das Kaliumjodid in A_1 und A_2 überzuführen, wurde, nachdem das Heizbad entfernt und die Apparatur bei ständigem Gasdurchleiten auf etwa 50° abgekühlt war, die Glaskappe des Trockengefässes Tr gehoben, Röhrchen L am Platindraht herausgezogen und in das unmittelbar vorher geöffnete Rohr A (Fig.2) eingestellt. Durch A ging während der Messung und eine zeitlang nach der Operation ein lebhafter trockener Wasserstoffstrom, sodass keine Feuchtigkeit eindringen konnte. So wurde weitmöglichste Trocknung des Kaliumjodids erzielt, andererseits konnte die Ammoniakkondensation, sowie die Auflösung des Salzes innerhalb des durchlochten Röhrchens ungehindert vonstatten gehen.

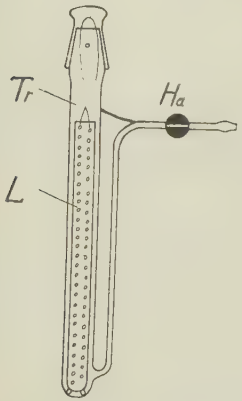

Fig. 3. Trocknungsrohr für feste Salze.

Die Messung der elektromotorischen Kraft erfolgte nach der Kompensationsmethode mit Hilfe eines in Quadrantschaltung verwendeten Dolezalek'schen Quadrantelektrometers als Nullinstrument (Substitutionsschaltung mit konstantem Gesamtwiderstand, siehe: Ostwald-Luther, Physik.-chem.Messungen, 5.Aufl., S.550). Die Nadel des Quadrantelektrometers ist unter Zwischenschaltung eines Schutzwiderstandes von 0,1 Megohm mit Hilfe einer Akkumulatoren-

batterie auf ein konstantes Potential von 150 Volt aufgeladen (bei Erdung des negativen Pols der Batterie).

Zur Erzielung einer genauen Potentialbestimmung ist auf eine möglichst konstante Nullage der aufgeladenen Nadel zu achten. Dies lässt sich durch Fernhalten elektrostatischer Störungen (Schutz von Zuleitungen und Quadrantelektrometer durch geerdete Metallhüllen) und durch eine pflegliche Behandlung der Nadelbatterie erreichen. Die Akkumulatoren wurden ständig in gutem Ladungszustand gehalten. Nach jeder (etwa 4-5 wöchentlichen) Aufladung wurde 10% der garantierten Kapazität entnommen, wonach sich erfahrungsgemäss eine Spannung einstellte, die über einen Zeitraum von 3-4 Wochen nur einen geringen, stetigen Spannungsabfall zeigte. Bei sorgfältiger Beobachtung dieser Arbeitsvorschriften gelang es leicht, eine Genauigkeit der Potentialeinstellung bis zu ± 0,1 m Volt zu erzielen.

---

2. Ergebnisse.

a) Chlorwasserstoff.

In Ergänzung der Z i n t l 'schen Arbeit begann ich zunächst mit der Untersuchung eines in Wasser starken Elektrolyten, des Chlorwasserstoffs. Es wurden Ketten folgender Anordnung+) gemessen:

$$H_2/Pt_{plat.}\left|\begin{matrix}[HCl] = c_2\\ [KJ] = C\end{matrix}\right\|\left.\begin{matrix}[HCl] = c_1\\ [KJ] = C\end{matrix}\right|Pt_{plat./H_2}$$

Tabelle I bringt eine Auswahl von Messergebnissen.

Tabelle I. E.M.K. von Ammonium-Ionen-Konzentrationsketten in fl. Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumjodid. (Ketten mit Salzsäure.)

Nr.	t°	c_2 (Mol/Ltr)	c_1 (Mol/Ltr)	C (Mol/Ltr)	$E_{gef.}$ (m Volt)	$E=\frac{RT}{n\mathfrak{F}}\ln\frac{c_2}{c_1}$ (m Volt)	$\Delta E = E_{gef.}-E_{ber.}$ (m Volt)	Bemerk.
1	-40,0	0,0953	0,00961	4,7	45,5	45,9	-0,4	Pastillen
2	-45,0	0,00976	0,000976	4,4	36,5	45,2	-8,7	
3	-50,0	0,0102	0,00103	4,0	33,4	44,0	-10,6	
4	-50,0	0,0117	0,00117	2,9	41,2	44,2	-3,0	Pulverform
5	-50,0	0,0121	0,00121	2,8	43,6	44,2	-0,6	(verbess. Trockng.)

+) Die Indizes in c_1 und c_2 sind hier von den später einheitlich durchgeführten Bezeichnungen aus leicht ersichtlichen Gründen abweichend.

Bei den Messungen 1, 2 und 3 wurde das Kaliumjodid in Form von Pastillen verwendet. Während bei Messung 1 der Absolutbetrag von ΔE (Sp.8) noch sehr klein ist, also praktisch Uebereinstimmung der gefundenen mit der bei Annahme vollständiger Dissoziation der Salzsäure berechneten EMK. besteht, bleiben die Ergebnisse der an verdünnteren Lösungen angestellten Versuche 2 und 3 beträchtlich hinter den berechneten E-Werten zurück. Die früher geäusserte Vermutung, dass dieses Verhalten durch mit dem Kaliumjodid eingeschleppte Wasserverunreinigungen bedingt wird, die gemäss dem Umsatz:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Ammoniumionen liefern, deren Einfluss bei geringen Salzsäurekonzentrationen naturgemäss stärker in Erscheinung treten muss als bei höheren, wird durch den Ausfall der Messung 4 und 5 bestätigt. Bei diesen wurde Kaliumjodid in gepulvertem Zustande nach dem fortschreitend verbesserten Trocknungsverfahren in Anwendung gebracht. In demselben Masse nähern sich nunmehr die Messergebnisse den unter den oben genannten Voraussetzungen errechneten theoretischen Werten. Die verbleibende kleine Differenz von wenigen Zehntel-Millivolt (Messung 5) kann z.T. bedingt sein durch die Fehler der elektrometrischen Messung, die bei diesen ersten Versuchen noch $\pm$ 0,2 m Volt betragen dürften. Weitere Ursachen für ΔE in Messung 5 könnte man darin erblicken, dass auch bei sorgfältigster Trocknung des Kaliumjodids noch geringfügige Wassermengen zurückgehalten werden, ferner darin, dass beim Zusammentreffen der Lösungen am Schliff D (Fig.2) winzige Anteile der konzentrierteren Lösung durch den Schliff in die verdünntere gelangen und deren Ammoniumionenkonzentration um den geringen Betrag erhöhen, der zur Deutung der verbleibenden Differenz erforderlich wäre.

Erklärt sich somit aus den angeführten Fehlerquellen zwanglos die noch verbleibende kleine Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Potentialwerten, so ist mit diesen Messungen erwiesen, dass S a l z s ä u r e i n f l ü s s i g e m A m m o n i a k p r a k t i s c h v o l l s t ä n d i g d i s s o z i i e r t i s t .

b) Essigsäure.

Nachdem festgestellt war, dass Salzsäure als Typus einer im Wasser "starken" Säure auch in flüssigem Ammoniak praktisch vollständige Dissoziation zeigt, lag es nahe, als nächsten Elektrolyten eine in Wasser bereits merklich unvollständig dissoziierte Säure auf ihr Verhalten in flüssigem Ammoniak zu untersuchen. Hierfür wurde als bekannter, vielfach untersuchter Typus der in Wasser "schwachen" Säuren die Essigsäure $K^{H_2O}_{18^\circ} = 1{,}82.10^{-5}$ gewählt. Quantitative Daten über ihre Dissoziation in flüssigem Ammoniak liegen bisher nicht vor. Jedoch führten in neuerer Zeit theoretische Ueberlegungen verschiedener Autoren (u.a. Z i n t l (24), C o n a n t und H a l l (31), U l i c h (32) und E b e r t (33) zu der plausiblen Annahme, dass für Säuren in flüssigem Ammoniak eine generelle Steigerung der Dissoziation gegenüber Wasser als Lösungsmittel zu erwarten sei, worüber noch an späterer Stelle zu sprechen sein wird. So schien es von Interesse, genaue Daten über den Umfang der Ionenbildung von Essigsäure in flüssigem Ammoniak zu erhalten.

Die gemessenen Ketten waren in folgender Weise zusammengesetzt:

$$t = -50^{\circ}$$

$$H_2/Pt_{plat} \left| \begin{matrix} [CH_3\,COOH] = c_x \\ [KJ] = C \end{matrix} \right\| \begin{matrix} [HCl] = c_o \\ [KJ] = C \end{matrix} \left| Pt_{plat}/H_2 \right.$$

Auf Grund der Ergebnisse der ersten Messung kann die Salzsäure als praktisch vollständig gespaltener Vergleichselektrolyt für die rechte Halbkette gemäss den Erörterungen S.15 benutzt werden.

Tabelle II. E.M.K. von Ammonium-Ionen-Konzentrationsketten in fl. Ammoniak mit und ohne Zusatz von Kaliumjodid. (Ketten mit Essigsäure.)

Nr.	c_x (Mol/Ltr)	c_o (Mol/Ltr)	C (Mol/Ltr)	$E_{gef.}$ (m Volt)	$E_{ber.} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_x}{c_o}$ (m Volt)	$\Delta E = E_{gef.} - E_{ber.}$
1	(0,1235)	0,0125	3,2	(42,4)	44,0	-(1,6)
2	0,0217	0,0103	3,2	14,3	14,3	0,0
3	0,0120	0,0120	3,2	0,0	0,0	0,0
4	0,0100	0,0100		-27,0		

Die bei den Messungen 2 und 3 (Tab. II) gefundenen Werte stimmen mit den für völlige Dissoziation berechneten vollkommen überein, es ist somit für Konzentrationen bis etwa 0,02 die praktisch vollständige Dissoziation auch für Essigsäure in fl. Ammoniak erwiesen. Eine Ueberschlagsrechnung ergibt - unter Berücksichtigung der Messfehlergrenze von 0,1 m Volt - dass die Zahlen der Tab. II für die 0,02 molare Lösung einen Dissoziationsgrad $> 99{,}5$ %, entspr. einer Dissoziationskonstante $> \sim 5$ fordern. Zum Vergleich sei angeführt, dass wässerige Essigsäure der gleichen Konzentration zu nur etwa 3% gespalten vorliegt, und die Dissoziationskonstante in Wasser bei 18° K = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ beträgt. Leider verbieten es die Löslichkeitsverhältnisse, Essigsäure in 3,2-molarer Kaliumjodidlösung bei nennenswert höheren Konzentrationen zu untersuchen. In Messung Nr.1 blieb bereits ein auf etwa 5-10% zu schätzender Anteil des gebildeten Ammoniumacetats ungelöst zurück. Daraus erklärt sich die relativ grosse Differenz ΔE zwischen $E_{ber.}$ (für völlige Lösung !) und $E_{gef.}$. Immerhin ist diese Differenz noch so klein, dass sie auf praktisch vollständige Dissoziation des gelösten Anteils ($\sim 0{,}1$ m) schliessen lässt und somit keine Aussicht besteht, das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure in fl.Ammoniak zahlenmässig zu erfassen.

Von Interesse ist auch die ohne Zusatzelektrolyt (Kaliumjodid) erfolgte Messung Nr.4. Hierbei ist die Wasserstoffelektrode in der HCl-Bezugslösung positiver Pol der Kette. Bei Annahme

gleicher Aktivität beider, schon relativ verdünnter Lösungen wäre die gefundene EMK. und ihr Vorzeichen bedingt durch Unterschiede in der Beweglichkeit beider Anionen in fl.Ammoniak:

$$v^{NH_3}_{Cl^-} \quad \text{und} \quad v^{NH_3}_{CH_3.COO^-} \quad , \text{ wobei } v^{NH_3}_{Cl^-} > v^{NH_3}_{CH_3COO^-}$$

sein müsste.

Bei Zugrundelegen des von P. W a l d e n (25) als annähernd konstant angegebenen Verhältnisses der Ionen-Beweglichkeiten in fl.Ammoniak und in Wasser:

$$\frac{\text{Bewegl.in } NH_3}{\text{Bewegl.in } H_2O} = \sim 2{,}6$$

erhält man für das Acetation in fl.Ammoniak die Beweglichkeit:

$$v^{NH_3}_{CH_3.COO^-} = \sim 84.$$

Daraus errechnet sich gemäss der Formel von P l a n c k (4c)

$$E_{Diff.} = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}, \text{ wobei:}$$

u_1 = u_2 = Bewegl.des NH_4^+ = 131 (25)
v_2 = " " Cl^- = 179 "
v_1 = " " CH_3COO^- = ~84

ein Diffusionspotential $E_{Diff.}$ = -9,2 m Volt.

Demgegenüber wird in meiner Messung ein Potential von -27 m Volt gefunden, dessen Deutung als Diffusionspotential nur bei willkürlicher Einführung von gänzlich unwahrscheinlichen Ionenbeweglichkeiten möglich wäre. Diese Diskrepanz deutet darauf hin, dass die Aktivitäten beider Salze trotz gleicher Ionenkonzentrationen noch stark voneinander abweichen, ein Effekt, der auf der unterschiedlichen individuellen Wirkung der Chlor- und Acetationen beruhen dürfte.

Die D e b y e - H ü c k e l 'sche Theorie lässt voraussehen, dass dieser Unterschied sich in einem Medium geringer Dielektrizitätskonstante, wie das fl.Ammoniak es ist, stärker auswirken wird, als im Wasser als Lösungsmittel (S.5). Zahlenmässige Angaben sind bei dem heutigen Stande der Theorie allerdings kaum möglich. Jedenfalls zeigt der vorliegende Befund aufs deutlichste die Nützlichkeit des von mir eingeschlagenen Weges der Eliminierung von theoretisch nicht einwandfrei fassbaren Diffusionspotentialen und Aktivitätskoeffizienten zwecks Untersuchung des "wahren" Dissoziationszustandes von Ionenbildnern.

---

c) Phenol.

Im vorhergehenden Abschnitt konnte ich vorerst an einem einzigen Beispiel zeigen, dass eine Säure, die in Wasser bereits dem Typus der "schwachen" Säuren angehört, in fl.Ammoniak, gemessen an ihrer Dissoziation, noch den "starken" Säuren zuzurechnen ist.

Es erhob sich nunmehr die Frage, wie sich Säuren mit Dissoziationskonstanten kleiner als $\sim 10^{-5}$ (in Wasser) in fl.Ammoniak verhalten würden. Ich versuchte diese Frage zunächst an o-Nitrophenol ($K^{H_2O}_{25^\circ} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$) zu entscheiden. Leider waren jedoch an Lösungen dieses Stoffes Potentialmessungen nicht ausführbar (s.S. 12) und leider standen auch andere ein-einwertige, indifferente (d.h. ohne Einfluss auf die Funktion der Wasserstoff-Elektrode bleibende) Säuren mit Dissoziationskonstanten (in Wasser) der Grössenordnung 10^{-6} bis 10^{-8} nicht zur Verfügung.

Ich wählte als nächstes Beispiel schliesslich Phenol, dessen Dissoziationskonstante in Wasser mit $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ (18°) angegeben wird (34a). Der Aufbau der Kette war folgender:

$t = -50^\circ$

$$H_2/Pt_{plat.} \left| \begin{matrix} [C_6H_5OH] = c_x \\ [KJ] = C \end{matrix} \right\| \left. \begin{matrix} [HCl] = c_o \\ [KJ] = C \end{matrix} \right| Pt_{plat.}/H_2$$

Infolge der genügend grossen Löslichkeit des Phenols konnte ich Messungen innerhalb eines grösseren Konzentrationsbereiches, von 0,0115 (Mol/Ltr.) bis hinauf zu 0,235 machen (Tab. III). Das Vorzeichen der in Sp.5 angeführten $E_{gef.}$ gibt den Ladungssinn der in die Phenollösung tauchenden Wasserstoffelektrode an. Hier nun ergaben sich gegenüber den unter Annahme vollständiger Dissoziation des Phenols berechneten Werten $E_{ber.}$ (Sp.6) beträchtliche Abweichungen für $E_{gef.}$ (Sp.5). In Sp.7 ist α_x, der Dissoziationsgrad des Phenols, eingetragen, berechnet aus $E_{gef.}$ und den angewandten Brutto-Säurekonzentrationen beider Lösungen der Kette gemäss der früher (S.9) erörterten Formel (VII):

$$E_{gef.} = 0{,}0001893\ T \lg \frac{c_x \cdot \alpha_x}{c_o}$$

$$\lg \alpha_x = \lg \frac{c_o}{c_x} \pm \frac{E}{0{,}0001893\ T}$$

In Sp.8 der Tab.III ist die (tatsächliche) Ammoniumionen-Konzentration der Phenollösung vermerkt: $[NH_4^+] = c'_x$

Aus (Sp.7) erhält man schliesslich in Sp.9:

$$K_{c(-50^\circ)} = \frac{\alpha_x \cdot c_x}{1 - \alpha_x}$$

Die Werte für K_c (-50°) sind in Abhängigkeit von der Brutto-Phenolkonzentration in Fig. 4 aufgetragen.

Gemäss dem Prinzip der Kettenanordnung war erwartet worden, dass bei der im Verhältnis zur grossen und konstanten Zusatzelektrolyt-Konzentration geringfügigen Konzentrationssteigerung des Phenols K_c einigermassen unabhängig von der Phenolkonzentration sein sollte. Die graphische Darstellung zeigt jedoch, dass die Dissoziationskonstante mit wachsender Phenolkonzentration nicht unbeträchtlich und nahezu geradlinig anwächst. Diese Aenderung von K_c kann sicherlich nicht auf dem wachsenden Einfluss des

Tabelle III. E.M.K. von Ammoniumionen-Konzentrationsketten in fl. Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumjodid. (Ketten mit Phenol.)

Nr.	c_x (Mol/Ltr.)	c_o (Mol/Ltr.)	C (Mol/Ltr.)	E_{gef} (m Volt)	$E_{ber} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_x}{c_o}$ (m Volt)	α_x	$[NH_4^+] = c'_x$	$K_c(-50^\circ)$
1	0,0115	0,0115	3,20	-21,0	0,0	0,335	0,00385	$1,94.10^{-3}$
2	0,0126	0,0112	3,20	-19,8	2,3	0,317	0,00400	1,86 "
3	0,0216	0,0110	3,15	-10,9	12,9	0,288	0,00623	2,52 "
4	0,0383	0,0114	3,20	- 4,0	23,3	0,241	0,00922	2,93 "
5	0,0916	0,0110	3,20	10,8	40,7	0,210	0,0193	5,14 "
6	0,0987	0,0112	3,15	10,6	41,8	0,200	0,0195	5,00 "
7	0,105	0,0114	3,20	12,9	42,6	0,211	0,0222	5,94 "
8	0,116	0,0116	3,20	14,8	44,2	0,210	0,0251	6,93 "
9	0,214	0,0114	3,20	25,8	56,3	0,200	0,0435	11,12 "
10	0,235	0,0110	3,20	28,3	58,8	0,200	0,0480	12,30 "

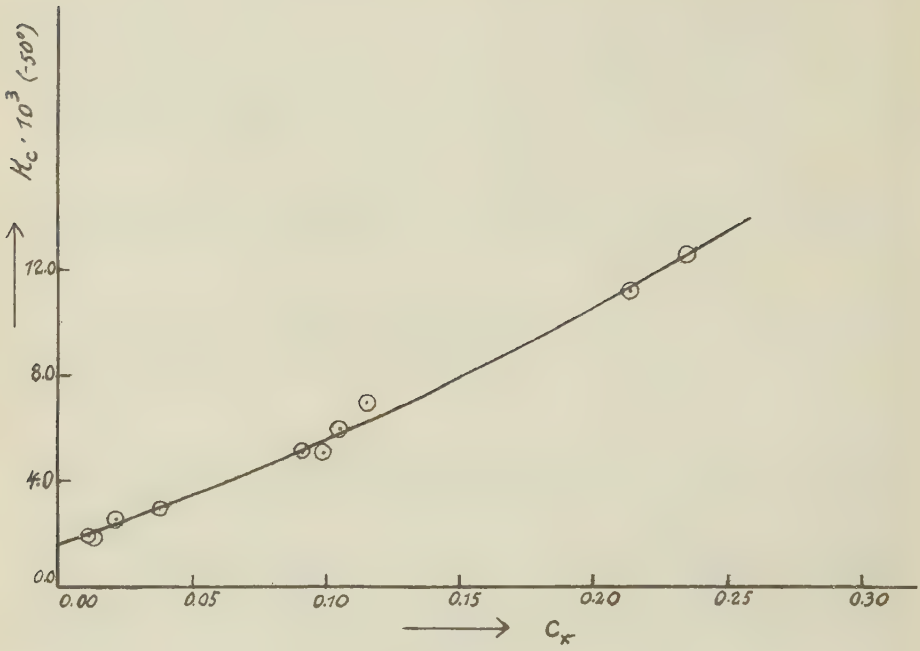

Fig. 4.

"Dissoziationskonstante" (K_c) des Phenols in fl. Ammoniak (-50°) bei Gegenwart von Kaliumjodid (3,2 molar).

dissoziierten Phenolanteiles beruhen. Dessen Konzentration ist auch bei der höchsten Brutto-Phenolkonzentration noch so klein, dass dadurch keine nennenswerte Steigerung der gesamten Ionenkonzentration der linken Halbkette gegenüber der rechten und damit auch kein Unterschied zwischen den Aktivitätskoeffizienten in beiden Lösungen zustande kommen könnte.

Vermutlich liegt hier ein noch zu klärender Einfluss des undissoziierten Phenolanteiles in Richtung einer scheinbaren Aktivitätserhöhung des dissoziierten Ammonium-Phenolats vor. Da es mir zunächst wesentlich auf die Grössenordnung der Phenoldissoziation in fl.Ammoniak ankam, wurde diesem Einfluss jedoch nicht näher nachgegangen, er vielmehr durch Extrapolation der K_c-Werte auf die Phenolkonzentration 0 weitmöglichst eliminiert.

Man erhält so für die Dissoziationskonstante des Phenols in flüssigem Ammoniak bei -50°:

$$K_{c\,(-50^\circ)}^{\text{flNH}_3} = 1{,}5.10^{-3}$$

Gegenüber dem in Wasser bei 18° geltenden Wert:

$$K^{H_2O}_{(18^\circ)} = 1{,}3.10^{-10}$$

bedeutet dies eine S t e i g e r u n g u m r d . 7 Z e h n e r p o t e n z e n .

---

d) Wasser.

Ueber das elektrolytische Verhalten von Wasser in fl.Ammoniak liegen in der Literatur keine zuverlässigen Angaben vor. E. C. F r a n k l i n und C.A. K r a u s (35), C. F r e n z e l (36), sowie in neuerer Zeit K. F r e d e n h a g e n (22b) haben Leitfähigkeitsmessungen angestellt mit folgenden Ergebnissen:

Tabelle IV: Leitfähigkeit des Wassers in flüssigem Ammoniak.

Wasser (Mol/Ltr.)	spez.Leitfähigkeit	Autoren
0,00	$0{,}1.10^{-6}$	
0,69	4,1 "	Franklin u.
0,845	5,1 "	Kraus
0,745	9,1 "	
0,00	$3{,}55.10^{-7}$	
0,01	6,05 "	Frenzel
0,02	9,96 "	
0,078	19,96 "	
0,0	$1{,}44.10^{-6}$	Fredenhagen
0,1	1,75 "	

Aus der relativ geringen Leitfähigkeit auch stark wasserhaltigen fl.Ammoniaks und insbesondere aus dem Vergleich mit der Leitfähigkeit von ammoniakalischen Salzlösungen (F r e d e n h a g e n (22c)) wird man - in Uebereinstimmung mit obigen Autoren - den qualitativen Schluss ziehen dürfen, dass Wasser in fl.Ammoniak als Lösungsmittel nur sehr wenig dissoziiert ist, und, im Sinne der früheren Ausführungen, nur in geringem Masse einen Umsatz gemäss:

$$H_2O + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

erfährt. Angesichts der schon früher erörterten Unsicherheiten der Potentialmessungen F r e d e n h a g e n s erübrigt sich an

dieser Stelle eine kritische Bewertung seiner aus Messung Nr. 4 (S.12) berechneten Ammoniumaktivität (Wasserstoffionenkonz.) einer 0,1 molaren Wasserlösung in fl. Ammoniak.

Bei dieser Sachlage erschien es durchaus nützlich, auch hier die von mir verwandte potentiometrische Methode zu versuchen, um so einen Einblick wenigstens in die Grössenordnung der Dissoziation von Wasser in fl. Ammoniak zu erhalten.

Der Aufbau der Kette ergab sich in folgender Weise:

$$t = -50^{\circ}$$

$$H_2/Pt_{plat.} \left| \begin{matrix} [H_2O] = c_x \\ [KJ] = c \end{matrix} \right\| \begin{matrix} [HCl] = c_o \\ [KJ] = c \end{matrix} \left| Pt_{plat.}/H_2 \right.$$

Die Ergebnisse der Messungen sind in nachstehender Tabelle V aufgezeichnet.

Bereits in wässerigem Medium ist es bekanntlich recht schwierig, genaue Potentialmessungen an sehr ionenarmen Lösungen auszuführen, da schon kleine Verunreinigungen die Wasserstoffionen- bezw. Hydroxoniumionen-Konzentration erheblich beeinflussen. Ich war mir daher bewusst, dass bei der Untersuchung des elektrolytischen Verhaltens von Wasser in fl. Ammoniak grösster Wert auf möglichste Reinheit der Ausgangsstoffe, des fl.Ammoniaks und des Kaliumjodids, zu legen war, um mit genügender Sicherheit aus der Potentialmessung auf eine alleinige Wirkung des zugesetzten Wassers schliessen zu können. Es hat sich als notwendig erwiesen, vor Beginn jeder Messreihe mit wasserhaltigen Lösungen die Beschaffenheit bezw. Reaktion der "reinen", wasserfreien Ausgangslösung zu prüfen. Zu diesem Zwecke habe ich zunächst die EMK. der Ausgangslösung gegen die Bezugslösung gemessen und aus den hierbei erhaltenen Werten E' (Sp. 5) die in der "reinen" Ausgangslösung schon vorhandene Ammoniumionen-Konzentration $f_{NH_4^+}$ (Sp.7) errechnet. Die Ergebnisse, die bei den einzelnen Messreihen II, III, IV (I wurde noch ohne Messung der "reinen" Lösung angestellt) merklich voneinander abweichen, zeigen durchgehend, dass in der "reinen" Ausgangslösung schon eine gewisse, relativ beträchtliche "Azidität" vorhanden ist. Es ist auch bei sehr sorgfältigem Arbeiten nicht gelungen, diese Reaktion der Lösung erheblich nach Gebieten kleinerer Ammoniumionen-Konzentration zu verschieben. Es wäre denkbar, dass die "saure Reaktion" der Ausgangslösung durch eine "Ammonolyse" des Kaliumjodids gemäss:

$$KJ + 2\ NH_3 \rightleftharpoons KNH_2 + NH_4^+ + J^-$$

zustande käme. Es könnten in der Tat Salze, die in Wasser keinen merklichen Umsatz mit dem Lösungsmittel (Hydrolyse) zeigen, in anderen Medien deutliche Solvolyse erleiden und somit auch zu "saurer" oder "basischer" Reaktion führen. Da aber die E'-Werte der Ausgangslösungen für verschiedene Messreihen trotz gleichbleibender Konzentration von Kaliumjodid nicht unbeträchtlich schwanken, dürfte eine etwa vorhandene Ammonolyse durch andere störende Effekte zum mindesten überlagert sein.

Tabelle V: E.M.K. von Ammonium-Ionen-Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak bei Gegenwart von 3,2 molar. Kaliumjodid. (Ketten mit Wasser.)

Nr.	c_x (Mol/Ltr)	c_o (Mol/Ltr)	C (Mol/Ltr)	E' (m Volt)	E (m Volt)	$\gamma'_{NH_4^+}$	$\gamma_{NH_4^+}$	$\gamma_{NH_4^+} - \gamma'_{NH_4^+} = \gamma''_{NH_4^+}$	K_c (-50°)
I. 1.	0,120	0,0119	3,2		81,4		$1,72 \cdot 10^{-4}$		
2.	0,0114	0,0112	"		78,5		1,89 "		
3.	0,117	0,0112	"		76,2		2,13 "		
II. 1.	0,0	0,0114	"	80,0		$1,76 \cdot 10^{-4}$			
2.	0,0298	"	"		79,5		$1,81 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$2,73 \cdot 10^{-8}$
3.	0,119	"	"		78,1		1,95 "	1,9 "	3,02 "
4.	0,716	"	"		75,4		2,24 "	4,8 "	1,50 "
III. 1.	0,0	0,0115	"	88,8		$1,07 \cdot 10^{-4}$			
2.	0,0313	"	"		87,3		$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,80 \cdot 10^{-8}$
3.	0,100	"	"		86,8		1,25 "	1,8 "	2,26 "
4.	0,303	"	"		84,9		1,38 "	3,1 "	1,43 "
IV. 1.	0,0	0,0115	"	74,6		$2,36 \cdot 10^{-4}$			
2.	0,0349	"	"		74,1		$2,43 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-8}$
3.	0,130	"	"		73,3		2,52 "	1,6 "	2,94 "
4.	0,688	"	"		70,4		2,88 "	5,2 "	2,16 "

Dass mit dem benutzten Kaliumjodid oder auch mit dem Ammoniak "saure" Verunreinigungen in so merklich schwankendem Masse eingeführt werden, ist bei der gleichartigen Vorbereitung der einzelnen Messreihen ebenfalls unwahrscheinlich. Vermutlich dringen jedoch beim Zusammenbringen der Lösungen in der Messapparatur kleine Anteile der an HCl ~ 0,01 n, also sauren Bezugslösung (es genügen etwa 1/2 bis 1%) durch den Schliff in die "reine" Ausgangslösung und erteilen dieser einen schwach sauren Charakter von wechselndem Ausmass. Auf jeden Fall muss die wechselnde Ammoniumionen-Konzentration der Ausgangslösung bei Untersuchung der wasserhaltigen Lösungen und Berechnung der Dissoziation des Wassers berücksichtigt werden.

Mangels sicherer Kenntnis ihres Ursprunges nehme ich dabei an, dass die anfängliche Ammoniumionen-Konzentration selbst durch Einbringen von Wasser nicht verändert wird. Die Differenz der in wasserhaltiger und in Ausgangslösung (wasserfrei) ermittelten Ammoniumionen-Konzentrationen liefert mir somit die Menge der allein aus der Wasserdissoziation stammenden Ammoniumionen, die gemäss dem Umsatz:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

der Menge an Hydroxylionen aequivalent ist.

Wenn somit bedeuten:

$\gamma'_{NH_4^+}$ (Sp.7) die Ammoniumionen-Konzentration der "reinen" Ausgangslösung, ermittelt aus E' (Sp.5)

$\gamma_{NH_4^+}$ (Sp.8) die Ammoniumionen-Konzentration der wasserhaltigen Lösung, ermittelt aus E (Sp.6), c_x die Brutto-Wasserkonzentration (Sp.2),

$$\gamma_{NH_4^+} - \gamma'_{NH_4^+} = \gamma''_{NH_4^+} = \gamma''_{OH^-}$$

die Konzentration der aus der Wasserspaltung stammenden Ammoniumionen und die ihr aequivalente Hydroxylionen-Konzentration (Sp.9), ergibt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes: (Sp.10)

$$K_c = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH + H_2O]} = \frac{\gamma_{NH_4^+}\cdot(\gamma_{NH_4^+} - \gamma'_{NH_4^+})}{c_x - (\gamma_{NH_4^+} - \gamma'_{NH_4^+})} \qquad (XI)$$

Auf Grund der obigen Ausführungen ist es erklärlich, dass die ermittelten K_c-Werte keine grosse Genauigkeit und Uebereinstimmung aufweisen, immerhin aber grössenordnungsmässig einen Einblick in die Dissoziation des Wassers in fl.Ammoniak vermitteln. Charakteristisch für alle Messreihen ist, dass K_c mit steigender Wasserkonzentration kleiner wird. Für Wasser zeigt sich somit ein umgekehrtes Verhalten wie für Phenol, dessen Dissoziationskonstante mit wachsender Phenolkonzentration anstieg. Da bei Wasser infolge seiner schwachen Dissoziation in noch viel geringerem Masse als bei Phenol die gesamte Ionenkonzentration der Lösung und der durch sie bedingte Aktivitätskoeffizient des Ammoniumions verändert werden kann, muss auch hier der gefundene Konzentrationsgang der Dissoziationskonstante auf andere Ursachen zurückgeführt werden. Zunächst wäre natürlich in Betracht zu ziehen, dass die bei der Berechnung von K_c gemachte Annahme (Unabhängigkeit der Ammoniumionen-Konzentration der Ausgangslösung vom Wasserzusatz) nicht zuzutreffen braucht. Ein damit eingeführter Fehler würde

jedoch zweifellos umsoweniger in Erscheinung treten, je höher die Wasserkonzentration gewählt wird. Die bei steigendem Wassergehalt sich ergebenden Dissoziationskonstanten konvergieren nun offenbar gegen einen Grenzwert, der in der Nähe von:

$$K_c = 1.10^{-8}$$

liegen dürfte.

Nahe liegt ferner die Vermutung, dass die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bezw. der konstanten Mischung (fl. Ammoniak + KJ) sich mit steigendem Wassergehalt verändert und damit auch eine Aenderung des Aktivitätskoeffizienten des Ammoniumions bewirkt.

Diese noch ungeklärten Erscheinungen beeinträchtigen jedoch nicht das wesentliche Ergebnis:

D a s W a s s e r b e s i t z t i n fl. A m m o n i a k e i n e D i s s o z i a t i o n s k o n s t a n t e i n d e r G r ö s s e n o r d n u n g :

$$K^{fl.NH_3}_{-50^\circ} = \sim 1.10^{-8}$$

Vergleicht man damit die Dissoziationskonstante des Wassers in Wasser:

$$K^{H_2O}_{18^\circ} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = \sim 2.10^{-16}$$

so ergibt sich für fl. Ammoniak als Lösungsmittel gegenüber Wasser als Lösungsmittel eine Steigerung um r d. 8 Z e h n e r p o t e n z e n .

C. Diskussion.

Die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts sind in Tab.VI nochmals zusammengestellt:

Tabelle VI: Dissoziationskonstanten in Wasser und in fl. Ammoniak.

	HCl	$CH_3.COOH$	$C_6H_5\,OH$	H_2O
in H_2O (18°)	$\gg 1$	$1{,}8.10^{-5}$	$1{,}3.10^{-10}$	$\sim 2.10^{-16}$
in $fl.NH_3(-50^\circ)$	$\gg 1$	> 5	$\sim 1{,}5.10^{-3}$	$\sim 1.10^{-8}$

Neben den in fl.Ammoniak (bei Gegenwart von Kaliumjodid) bei -50°C bestimmten Dissoziationskonstanten der vier Wasserstoffverbindungen sind die entsprechenden Daten für das Lösungsmittel Wasser (bei 18°C) angeführt.

Für Wasser und Phenol, deren Dissoziation in fl. Ammoniak zahlenmässig, wenn auch nur der Grössenordnung nach, bestimmt werden konnte, ergibt sich eine Steigerung der Dissoziationskonstanten um etwa 8 bezw. 7 Zehnerpotenzen beim Uebergang von Wasser zu fl. Ammoniak. Für Essigsäure ist eine enorme Steigerung qualitativ ebenfalls deutlich; sie beträgt hier mindesten 5-6 Zehnerpotenzen, doch steht der Annahme, dass sie grösser ist, nichts im Wege. Damit wird wahrscheinlich, dass auch bei Salzsäure ein ähnliches Anwachsen der Dissoziation vorliegt, das aus experimentellen Gründen allerdings der Feststellung entzogen ist.

Die generelle Steigerung der "Dissoziation" von Säuren in fl. Ammoniak (gegenüber Wasser) beruht - in Uebereinstimmung mit den schon oben (S.24) kurz erörterten Auffassungen - zweifellos darauf, dass die Protonenaffinität des Ammoniaks die des Wassers erheblich übersteigt. Eine grössenordnungsmässig gleiche Steigerung bei den verschiedenen Wasserstoffverbindungen würde bedeuten, dass etwaige individuelle Einflüsse der Säuren hinter dieser generellen Wirkung der Lösungsmittel zurücktreten.

Es sei darauf hingewiesen, dass ein ähnliches Resultat an einer grösseren Anzahl Säuren für die Lösungsmittel Wasser und Aethylalkohol vorliegt (33b). Die Säure-Dissoziationskonstanten sind in Aethylalkohol im Durchschnitt um etwa 6 Zehnerpotenzen kleiner als in Wasser, entsprechend der geringeren Protonenaffinität des Alkohols.

Diese Ergebnisse erlauben ungezwungen die schon mehrfach ausgesprochene Schlussfolgerung, dass der als elektrolytische Dissoziation einer Säure bezeichnete Vorgang in Wahrheit in einem Umsatz der Säure mit dem mehr oder minder basischen Lösungsmittel besteht.

Eine "saure" Wasserstoffverbindung HX setzt sich in den genannten Medien entsprechend den Gleichungen:

$$HX + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + X^-$$
$$HX + OH_2 \longrightarrow OH_3^+ + X^-$$
$$HX + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH_2^+ + X^-$$

in Ammonium-, Hydroxonium- bezw. Aethoxonium-Salze um, die, - solange weitere Erfahrungen dem nicht entgegenstehen - als vollständig in Ionen gespalten angenommen werden dürfen. Die Säure-Dissoziationskonstanten sind mithin in Wahrheit ein Mass für den Grad

der Salzbildung zwischen Säure und basischem Lösungsmittel.

Derartige Vorstellungen sind, wie schon erwähnt, keineswegs neu; insbesondere A. H a n t z s c h (37) hat sie seit geraumer Zeit vertreten, J.N. B r ö n s t e d (38) hat darauf fussend seine neue Theorie der Säuren und Basen entwickelt, die neuerdings durch F. K l a g e s (39) sowie H. U l i c h (32) ergänzt bezw. erweitert wurde. Jedoch fehlte es vielfach noch an zahlenmässigen Belegen. Diese Lücke wird durch meine Messungen für das Lösungsmittel: fl. Ammoniak geschlossen.

==========

III. Die Dissoziation eines 2-2-wertigen Salzes (Zinksulfat) in wässeriger Lösung.

A. Frühere Arbeiten.

In den vorstehenden Ausführungen konnte ich zeigen, dass es mit Hilfe der von mir verwandten potentiometrischen Methode gelingt, das elektrolytische Verhalten von Säuren in fl. Ammoniak in befriedigender Weise zu klären. Ich habe daher im folgenden versucht, diese beim Arbeiten in fl. Ammoniak bewährte Methode auch zur Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Elektrolyten in wässeriger Lösung anzuwenden. Vorerst habe ich ihre Brauchbarkeit an einem einzigen Beispiel, dem 2-2-wertigen Zinksulfat, geprüft.

Die früher aus Leitfähigkeitsdaten ermittelten "klassischen" Werte Λ_c/Λ_o für den Spaltungsgrad α des Zinksulfats, die schon bei relativ kleinen Konzentrationen erheblich unter 1 liegen (Tab.VII), werden zum Teil zweifellos durch interionische Wirkungen im Sinne der neuen Elektrolyttheorie bedingt sein.

Tabelle VII: Klassische Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o}$ für Zinksulfat in wässeriger Lösung (18°). (K o h l r a u s c h , G r ü n e i s e n (40)).

c(Mol/Ltr.)	0,00005	0,0005	0,005	0,05	0,10	0,50	1,00
α	0,953	0,855	0,711	0,395	0,347	0,228	0,175

Es ist jedoch bis heute nicht sicher, ob die bei endlichen Konzentrationen vorhandenen Abweichungen von maximaler Leitfähigkeit dem ganzen Betrage nach auf solche elektrostatischen Kräfte zurückgeführt werden können. So hat wieder in letzter Zeit C.W. D a v i e s (11), durchaus auf dem Boden der modernen Elektrolyttheorie stehend, die Auffassung vertreten, dass für die meisten Salze schon in relativ geringen Konzentrationen merklich unvollständige Dissoziation angenommen werden müsse, wobei, wie die in der Einleitung (S. 6) angeführten, von ihm errechneten Dissoziati-

onskonstanten zeigen, die Anteile undissoziierter Molekeln mit der Wertigkeit der Salzionen ansteigen und für 2-2-wertige Salze schon recht beträchtlich hoch sein sollen.

Zur Berechnung des "wahren" Spaltungsgrades geht D a v i e s (41) von der durch Onsager aufgestellten Beziehung für die Leitfähigkeit eines völlig gespaltenen 2-2-wertigen Elektrolyten aus:

$$\Lambda_x = \Lambda_o - (142.8 + 1.272\,\Lambda_o)\cdot\sqrt{C_i} \qquad (für\ t = 18°C) \qquad (XII)$$

wo Λ_o die Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und Λ_x die Summe der Ionenbeweglichkeiten bei der Konzentration C_i (g.Aequiv./Ltr.) bedeuten. Hinter diesen Λ_x-Werten bleiben die experimentell gefundenen Leitfähigkeiten wässeriger Zinksulfat-Lösungen - schon bei Konzentrationen von 0,0005 Mol/Ltr. aufwärts - stets zurück. Die Quotienten aus den experimentellen Werten und den theoretischen des Grenzgesetzes (nach O n s a g e r) dienen D a v i e s zur Kennzeichnung der wahren Spaltungsgrade:

$$\frac{\Lambda_{gef.}}{\Lambda_x} = \alpha \qquad (XIII)$$

Beispielsweise gilt für c = 0,0005 Mol/Ltr. (bei $\Lambda_o^{18°} = 113,5$):

$$\Lambda_{gef.} = 98.6, \quad \Lambda_x = 104.4, \qquad \frac{\Lambda_{gef.}}{\Lambda_x} = \alpha = 0.944$$

Aus diesen α-Werten, den molaren Konzentrationen c und den für die Ionen-Konzentrationen $\alpha \cdot c$ aus dem D e b y e - H ü c k e l' schen Grenzgesetz berechneten mittleren Aktivitätskoeffizienten des Zinksulfats $f_\pm$ ermittelt D a v i e s die thermodynamische Dissoziationskonstante:

$$K = \frac{f_\pm^2 \cdot \alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} \qquad (XIV)$$

Für Zinksulfat findet er so, und zwar in einem weiteren Konzentrationsbereich mit recht guter Konstanz:

$$K = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

Für die übrigen von D a v i e s untersuchten 2-2-wertigen Salze ergeben sich ähnliche Werte, bei Salzen mit organischen Ionen fallen sie sogar um einige Grössenordnungen kleiner aus (Tab.VIII) (41).

Tabelle VIII: Dissoziationskonstanten K für 2-2-wertige Salze in wässeriger Lösung nach C. W. D a v i e s .

	Sulfate	Oxalate	Malonate
Mg	63.10^{-4}	$3,7.10^{-4}$	16.10^{-4}
Ca	53 "	10 "	
Co	34 "	0,2 "	
Ni	40 "	0,05"	$0,73.10^{-4}$
Cu	45 "	--	0,025 "
Cd	38 "	1,3 "	5,1 "
Zn	45 "	0,13"	2,1 "

J. A. Cowperthwaite (12) konnte demgegenüber darauf hinweisen, dass es unter der Annahme völliger Dissoziation, alsorein elektrostatisch, gelingt, in einem Bereich der $ZnSo_4$-Konz. von c = 0,0005 bis c = 0,01 Mol/Ltr. die aus der Kette:

$$Zn\text{-}Hg \;/\; ZnSO_4(c) \;/\; PbSO_4\ (fest) \;/\; Pb\text{-}Hg$$

ermittelten Aktivitäts-Koeffizienten ($f_{beob.}$) mit ausgezeichneter Uebereinstimmung nach der Theorie von Grönwall, La Mer und Sandved (9) zu berechnen ($f_{ber.}$, Tab. IX):

Tabelle IX: Aktivitäts-Koeffizienten f des $ZnSO_4$ in wässeriger Lösung nach J. A. Cowperthwaite.

c (Mol/Ltr.)	$f_{ber.}$ G.M.u.S. (a=3,64Å)	$f_{beob.}$
0,0005	0,780	0,780
0,001	0,701	0,700
0,002	0,608	0,608
0,005	0,487	0,477
0,01	0,386	0,387

Dieser Berechnung muss allerdings für das $ZnSO_4$ ein mittlerer Ionendurchmesser von 3,64 Å zu Grunde gelegt werden, während der mittlere Gitterabstand im krist. Zinksulfat 3,82 Å (12), der wahrscheinliche mittlere Durchmesser der hydratisierten Zink- und Sulfationen 5,6 Å (42) beträgt. Es wird damit, wie einleitend bereits ausgeführt, ungewiss, ob der auf Grund des Rechnungsverfahrens von Grönwall, La Mer und Sandved gezogene Schluss auf vollständige Dissoziation der physikalischen Realität entspricht.

Bei dieser Sachlage erschien es aussichtsreich, das Problem mit Hilfe der von mir benutzten Methode anzugreifen.

B. Eigene potentiometrische Messungen.

1. Experimentelles.

Für die potentiometrische Untersuchung wässeriger Lösungen wurde die beim Arbeiten in fl. Ammoniak verwandte Messzelle mit nur wenigen Aenderungen übernommen.

Sie besteht wiederum aus einer geeigneten Kombination zweier U-Röhren (Fig.5), in deren unteren Schenkeln A_1 und A_2die erforderlichen Elektrolytlösungen hergestellt bezw. gemischt werden, um anschliessend in B_1 und B_2 zur Messung zu gelangen. Zwischen beide U-Röhren ist ein Mittelstück C eingesetzt, das über die Hähne Ha_6 und Ha_7 B_1 und B_2 verbindet. In C befindet sich je nach den

Versuchsbedingungen eine geeignete Zwischenflüssigkeit zur weiteren Eliminierung des Diffusionspotentials oder eine Lösung des Zusatzsalzes der Konzentration, wie sie an den zu messenden Lösungen Verwendung findet, um so deren Vermischung zu verzögern. In B_1 und B_2 sind je zwei gleichartige Zn-Amalgam-Elektroden eingeführt. Die doppelte Anordnung dient hier wiederum, wie bei der Messung in fl. Ammoniak beschrieben, zur Kontrolle auf richtige Potentialeinstellung. Die Elektroden haben die Form kleiner Glasnäpfe, in die unmittelbar vor jeder Messung das gleiche Elektrodenmaterial, eine 1%-ige Lösung von Zink in Quecksilber, eingeführt wird.

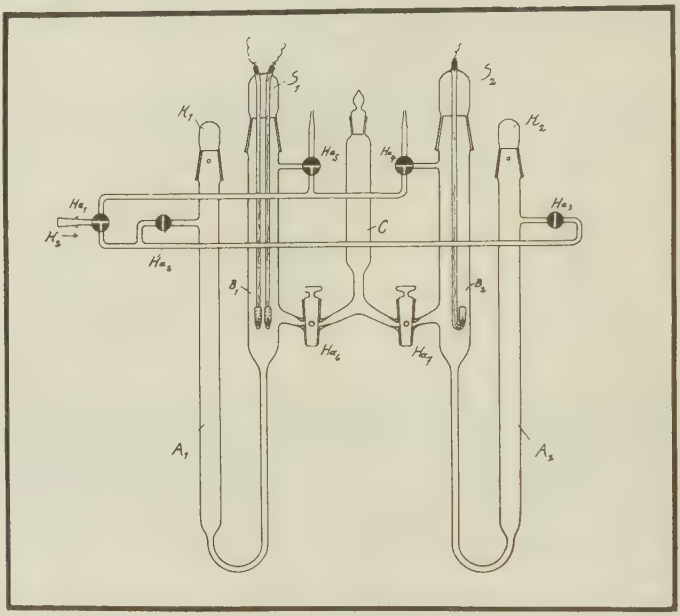

Fig. 5.

Apparatur zur Messung von Konzentrationsketten mit Amalgam-Elektroden.

Sämtliche Messungen wurden im Thermostaten bei $20{,}0^\circ \pm 0{,}1^\circ C$ ausgeführt.

Die sorgfältig gereinigte, durch einen trockenen Wasserstoffstrom weitgehend getrocknete Apparatur wird zur Prüfung auf Luftdichtigkeit und zur Entfernung letzter Wasserreste evakuiert (Oelpumpe : $1/100$ mm) und nach Füllung mit Wasserstoff in den Thermostaten eingestellt. Die ins Bad eintauchenden Hähne Ha6 und Ha7 sind durch einen eingefetteten Saum oben und unten an der Schliffläche gegen Eindringen von Wasser abgedichtet.

Da die Zuverlässigkeit der Messungen bezw. die Einstellung konstanter Potentialwerte sehr stark von der Beschaffenheit des Zn-Amalgams abhängt, ist auf Verwendung reinster Metalle, insbesondere aber auf peinlichste Fernhaltung auch von Spuren Sauer-

stoffs während der Darstellung und Benutzung des Amalgams zu achten. Durch die sehr leicht erfolgende Oxydation des Zn könnte die Zn-Ionen-Konzentration der Lösung in unkontrollierbarer Weise erhöht werden, ein Fehler, der desto mehr ins Gewicht fällt, eine je verdünntere Zinksulfat-Lösung zur Messung vorliegt.

T. W. R i c h a r d s und G. S. F o r b e s (43) haben eine brauchbare Methode zur Reindarstellung von Zn-Amalgamen unter völligem Ausschluss von Sauerstoff beschrieben, die ich in vereinfachter Form übernommen habe.

Fig.6.

Vorrichtung zur Herstellung u.Aufbewahrung von Zn-Amalgam.

Ein kleiner, mit lang ausgezogenem, kapillaren Ausflussrohr versehener Scheidetrichter (Fig.6), an dessen obere, eingeschliffene Verschlusskappe ein Dreiwegehahn Ha_2 angesetzt ist, wird zur Hälfte mit Zink und Quecksilber im Gewichtsverhältnis 1 : 99 beschickt und mit verdünnter, wässeriger Ammoniaklösung völlig aufgefüllt. Der geschlossene Scheidetrichter wird geschüttelt, bis sich das Stückchen Zink im Quecksilber aufgelöst hat. Die Zinkoxyd-Schicht an der Oberfläche des Zink-Metalls setzt sich in wässerigem Ammoniak schnell um, das blanke Metall kann sich infolgedessen ungehindert im Quecksilber auflösen. Die reinen Metalle bleiben von der Ammoniaklösung praktisch unangegriffen.

Der Trichter wird in schräge Lage gebracht und die über dem Amalgam befindliche Ammoniaklösung durch einen von Ha_2 aus eintretenden, trockenen Wasserstoffstrom zum kapillaren Ausflussrohr hinausgedrückt. Dann saugt man bei derselben Lage des Trichters frische Ammoniaklösung durch das Kapillarrohr ein, schüttelt den Trichter und drückt die Ammoniaklösung wieder hinaus. Nach nochmaliger Wiederholung der Operation wird von Ha_2 aus ein trockener Wasserstoffstrom durch den wieder in schräger Lage befindlichen Trichter hindurchgeschickt, bis alles Wasser entfernt ist. Es bleibt ein trockenes Zn-Amalgam mit völlig blanker Oberfläche zurück. Um das Amalgam gebrauchsfertig zu machen, wird der Trichter nach Schliessen der Hähne in senkrechte Lage gebracht und durch langsames Oeffnen von Ha_1 das Amalgam so weit abgelassen, bis es die Kapillare völlig anfüllt. Das Kapillarende wird mit einem Gummihütchen verschlossen.

Die Ueberführung des Zn-Amalgams aus dem Vorratsgefäss S (Fig.6) in die Elektrodennäpfe geschieht in folgender Weise:

Die mit Kappe S (Fig.5) verbundenen Elektrodennäpfe werden bis zur halben Höhe von B emporgehoben, während ein Wasserstoffstrom mittlerer Stärke von A aus durch B hindurchtritt. Nun führt man das kapillare Ausflussrohr vom Trichter S (Fig.6), nachdem vorher 2 Tropfen Amalgam abgelassen worden sind, rasch in B (Fig. 5) ein und füllt die Elektrodennäpfe mit Amalgam an. Die Glaskappe S (Fig.5) wird wieder fest verschlossen und zur Vertreibung von in dem oberen Teil von B etwa noch vorhandener Luft ungefähr 10 Min.

lang Wasserstoff durchgeleitet, der aus Ha_4 bezw. Ha_5 austritt. Auf diesem Wege gelingt es, völlig reines Zn-Amalgam zur Anwendung zu bringen.

Die Anordnung der Apparatur gestattet es wiederum, wie bei der früher für die Untersuchung ammoniakalischer Elektrolytlösungen verwandten Messzelle, eine Reihe von Lösungen wechselnder Konzentration gegen dieselbe, konstante Bezugslösung nacheinander zu messen. Die bequeme Darstellung derartiger, in kleinen Konzentrationsintervallen anwachsender Zinksulfat-Lösungen geschah wieder unter Verwendung von Stammlösungen, die bei gleicher und konstanter Konzentration des Zusatzelektrolyten Zinksulfat-Konzentrationen von: 0,001, 0,01, 0,1 (Mol/Ltr.) besassen.

Die Versuchsreihe möge mit der Messung der Kette:

Zn-Amalg.	0,001 m $ZnSO_4$ +Zusatzelektr.	Zwischen- flüssigk.	0,01 m $ZnSO_4$ +Zusatzelektr.	Zn-Amalg.

beginnen. Die rechte Kettenhälfte soll als Bezugselektrode dienen, also auch für die später folgenden Messungen konstante Zusammensetzung behalten.

10 cm^3 0,001 m $ZnSO_4$-Lösung werden mit geeichter Volumpipette nach Abheben von K_1 in A_1 (Fig.5) eingeführt, während Wasserstoff im Gegenstrome oben aus A_1 entweicht. Man setzt die Schliffkappe auf und lässt noch 10 Min. lang Wasserstoff durch die Lösung perlen, um die Luft aus der Flüssigkeit und dem darüber befindlichen Raum völlig zu vertreiben. Der Wasserstoff tritt durch die entsprechend gedrosselte Durchbohrung von K_1 aus.

In gleicher Weise vollzieht sich anschliessend die Beschikkung von A_2 mit der konstanten Bezugslösung.

Um Konzentrationsänderungen der Lösungen durch den durchperlenden Wasserstoff zu vermeiden, passiert dieser vor Eintritt in die Apparatur eine Waschflasche mit einer Lösung des Zusatzelektrolyten der gleichen Konzentration, wie sie in der Kette benutzt wird.

Nach Füllung des Mittelstückes C mit Zwischenlösung (bei geschlossenen Hähnen Ha_6 und Ha_7) werden die in A befindlichen Flüssigkeiten durch einen Wasserstoffstrom nach B hinaufgedrückt, woselbst sie zur Messung gelangen (die Hähne Ha_6 und Ha_7 bleiben auch während der Messung geschlossen. Dass dadurch das Messergebnis nicht gefälscht wird, wurde durch besondere Prüfungen festgestellt).

Nach Messung dieser ersten Kette werden die Lösungen wieder nach A hinuntergedrückt, unter den gleichen Vorsichtsmassregeln wie oben wird 1 cm^3 0,01 m Zinksulfat-Lösung in A_1 eingeführt, sodass sich daselbst jetzt:

10 cm^3 0,001 m $ZnSO_4$ + 1 cm^3 0,01 m $ZnSO_4$ = 11 cm^3 0,00182 m $ZnSO_4$

befinden, die nach Hinaufdrücken in B nunmehr zur Messung gelangen.

Die bei der Mischung etwa erfolgenden Voluänderungen können bei den in Betracht kommenden kleinen Zinksulfat-Konzentrationen

und der gleichzeitig grossen und konstanten Zusatzsalz-Konzentration vernachlässigt werden.

Durch Zusatz weiterer, geeigneter Volumina der oben angegebenen Stammlösungen konnten die Konzentrationen der zu messenden Lösung in beliebigen Intervallen gesteigert werden.

Bei einer Reihe von Messungen mit konstanter Zinksulfat- und wechselnden Zusatzelektrolyt-Konzentrationen wurde sinngemäss verfahren.

---

2. Zusatzelektrolyte.

Die Auswahl der Zusatzelektrolyte für die potentiometrische Untersuchung des Zinksulfats in Wasser, die entsprechend dem Prinzip der Methode eine genügend grosse Konstanz und Gleichheit der Aktivitäts-Koeffizienten der Zink-Ionen in beiden Hälften der zu messenden Kette bewirken sollen, hatte sich nach den schon eingangs erwähnten Forderungen zu richten: Möglichst vollständige Dissoziation und möglichst grosse Löslichkeit. Ferner durfte kein Umsatz mit Zinksulfat unter Bildung einer schwach- bezw. undissoziierten Verbindung oder unter Ausfall eines schwer löslichen Bodenkörpers erfolgen. Innerhalb des ganzen Messbereiches, bis zu der noch erwünschten Höchstkonzentration des Zinksulfats von etwa 0,3-0,5 Mol/Ltr. und bei möglichst hoher Konzentration des Zusatzelektrolyten, musste völlige Lösung zu erzielen sein. Schliesslich war noch Bedingung, dass sich der Zusatzelektrolyt gegen das Elektrodenmaterial indifferent verhielt. Aus diesem Grunde konnten z.B. die sonst sehr wohl geeigneten leichtlöslichen Alkali- bezw. Erdalkali-Nitrate keine Verwendung finden, da diese durch Zink leicht reduziert werden.

Da die elektrostatische Wirkung der Zusatzelektrolyte ausser von ihrer Konzentration auch in dem hier vorliegenden Gebiet sehr hoher Konzentrationen noch von der Wertigkeit ihrer Ionen abhängen dürfte, (die einfachen Ansätze für verdünnte Lösungen sind allerdings unverändert kaum anwendbar) wurden zwecks Prüfung eben dieses Sachverhaltes sowohl 1-1-wertige, als auch 2-2-wertige Zusatzsalze zur Anwendung gebracht. Ihre Herstellung wird bei den einzelnen Messungen beschrieben werden.

Das Zinksulfat war reinstes Produkt, Marke 'Kahlbaum' zur Analyse. Eine nochmalige Umkristallisation erübrigte sich, da eigene Prüfung die vorgeschriebene Reinheit des Produktes bestätigte. Die erforderlichen Lösungen wurden durch Einwage des lufttrockenen, beständigen Hydrats : $ZnSO_4 + 7H_2O$ hergestellt.

Ergebnisse.

a) Messungen in Natriumperchlorat-Lösung.

Für die erste Messung wurde Natriumperchlorat als Zusatzelektrolyt angewandt, da es für die vorliegenden Untersuchungen ganz besonders geeignet erschien. Als Alkalisalz der als extrem "stark" bekannten Perchlorsäure (siehe A. H a n t z s c h (44)) ist anzunehmen, dass es auch bei den hier verwandten, hohen Konzentrationen noch zum grössten Teil gespalten vorliegt. Es ist ferner durch eine besonders hohe Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet, sodass es möglich war, eine noch völlig klare Lösung bei einem Salzgehalt : 5 Mol $NaClO_4$ + 0,1 Mol/Ltr. $ZnSO_4$ zu erhalten. Bei kleinerer Natriumperchlorat-Konzentration (etwa 3 molar) konnte die Zinksulfat-Konzentration ohne Ausfallen eines Bodenkörpers bis zu etwa 0,3 molar erhöht werden. Ich habe mich jedoch begnügt, das Zinksulfat nur bis zu 0,1 molar zu untersuchen, da es mir zunächst darauf ankam, durch Anwendung einer hohen Zusatzelektrolyt-Konzentration den theoretischen Voraussetzungen der Methode möglichst nahe zu kommen.

Das Natriumperchlorat ist überdies nach Angaben der Literatur (Gmelins Hdb., Abt. Chlor,S.386 : Perchlorate werden weder in saurer noch in alkalischer Lösung durch Zink reduziert) gegen metallisches Zink völlig indifferent, was durch die eigenen Messungen durchaus bestätigt wurde. Die Elektrodenoberfläche blieb blank, die Potentiale stellten sich praktisch momentan und konstant ein. Voraussetzung ist jedoch genügende Reinheit des Präparates, insbesondere Abwesenheit oxydierender Stoffe.

Das Natriumperchlorat wird von Kahlbaum als Produkt mit der Qualitätsbezeichnung "rein" geliefert und enthält noch etwa 1-2% Chlorid und Chlorat. Es musste daher sorgfältig gereinigt werden, insbesondere um es von Chlorat, das sich mit Zink leicht umsetzt, völlig zu befreien, was durch dreimalige, verlustreiche Umkristallisation erreicht wurde. Die charakteristische Prüfung auf Chlorat, Blaufärbung von Kaliumjodid-Stärkelösung nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, verlief nach dieser Reinigung negativ: die Lösung blieb völlig farblos.

Anstelle des festen Salzes, das infolge seiner grossen Hygroskopizität nicht zur Wägung benutzt werden kann (stabile Hydrate sind schwer zu erhalten), wurde zur Herstellung der Stammlösungen eine fast gesättigte Lösung angewandt, deren Gehalt an Natriumperchlorat vorher aus der beim Abrauchen einer gewogenen Probe mit konz. Schwefelsäure erhaltenen Natriumsulfat-Menge ermittelt worden war.

Die Kette zeigte folgenden Aufbau:

$t = 20^{\circ}$

Zn-Amalgam (1% Zn)	$[ZnSO_4] = c_1$ (bzw. $= c_x$) $[NaClO_4] = C$	$[NaClO_4] = C$	$[ZnSO_4] = c_o$ $[NaClO_4] = C$	Zn-Amalgam (1% Zn)

In der linken Kettenhälfte werden die Zinsulfat-Mengen variiert, wobei c_1 die kleinste, c_x die Reihe der darauf folgenden ansteigenden Konzentrationen bedeutet. Die rechte Kettenhälfte hat, ähnlich wie bei Kettenscheme (S.15) beschrieben, die Funktion einer konstanten Bezugselektrode. Für c_o wurde ein Wert gewählt, der etwa in der Mitte des Zinksulfat-Konzentrationsbereiches der linken Halbkette liegt, um die Abweichungen in den Gesamt-Ionen-Konzentrationen auf beiden Seiten der Kette möglichst klein zu halten und so das Auftreten eines merklichen Diffusionspotentials zu vermeiden. Andererseits war c_o genügend gross, um ein reproduzierbares und auch über längere Zeiträume konstantes Potential der rechten Halbkette zu gewährleisten.

Die direkt gemessenen EMK. der Kette entsprechen dem Verhältnis der Zinksulfat-Konzentrationen

$$\frac{c_1}{c_o} \quad \text{bezw.} \quad \frac{c_x}{c_o} \qquad \text{(Tab.X)}$$

Tabelle X: E.M.K. von $ZnSO_4$-Konzentrationsketten in wässeriger $NaClO_4$-Lösung (5 molar). (Unmittelbare Messresultate)

Nr.	c_1 bzw. c_x (Mol/Ltr)	c_o (Mol/Ltr)	C (Mol/Ltr)	Eges. (m Volt) a	b	Mittelwert
1	0,002308 (c_1)	0,03333	5,00	-33,7	-33,6	-33,6
2	0,003333	"	"	-29,0	-29,0	-29,0
3	0,01945	"	"	- 6,6	- 6,8	- 6,7
4	0,03095	"	"	- 0,8	- 0,8	- 0,8
5	0,05450	"	"	6,3	6,5	6,4
6	0,07059	"	"	9,4	9,5	9,5
7	0,1000	"	"	13,7	13,8	13,8

Die Uebereinstimmung der einander entsprechenden Einzelwerte der gleichartigen Messreihen a und b ist ausgezeichnet. Die Abweichungen überschreiten in keinem Falle die Fehlergrenze von 0,1 m Volt.

In der folgenden Tabelle XI sind aus den Mittelwerten der Tab.X die EMK. der Doppelketten:

$$Zn \mid c_1 \parallel c_o \mid Zn \mid c_o \parallel c_x \mid Zn$$

berechnet, die, da die Diffusionspotentiale ja verschwinden, mit den EMK. der Ketten:

$$Zn \mid c_1 \parallel c_x \mid Zn$$

übereinstimmen.

Damit sind alle EMK. auf die geringe Zinksulfat-Konzentration c_1 = 0,002308 (Mol/Ltr.) bezogen, für welche noch ohne allzugrossen Fehler praktisch vollständige Dissoziation, α_1 (siehe Gleich. VII) also zu 1 angenommen werden darf:

Tabelle XI: E.M.K. von Zinksulfat-Konzentrationsketten in wässeriger Natriumperchlorat-Lösung (5 molar). (Nach Umordnung)

Nr.	c_x (Mol/Ltr)	c_1 (Mol/Ltr)	C (Mol/Ltr)	E_{gef} (Mittelw.) (in Volt)	$E_{ber.} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_x}{c_1}$ (in Volt)	$\Delta E = E_{gef.} - E_{ber.}$ (in Volt)
1	0,003330	0,002308	5,00	4,6	4,6	0,0
2	0,01945	"	"	26,9	26,9	0,0
3	0,03100	"	"	32,8	32,8	0,0
4	0,05450	"	"	40,0	39,9	0,1
5	0,07059	"	"	43,1	43,2	-0,1
6	0,1000	"	"	47,4	47,5	-0,1

Aus der Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den unter Annahme durchweg vollständiger Dissoziation berechneten Potentialwerten geht eindeutig hervor, dass das Zinksulfat jedenfalls bis zur Konzentration 0,1 Mol/Ltr. in der 5 molar. $NaClO_4$-Lösung keine messbare Abweichung von vollständiger Dissoziation zeigt.

Die kleinen Abweichungen in den Messungen 4,5 und 6 bleiben innerhalb der Fehlergrenze.

---

b) Messungen in wässeriger Magnesiumsulfat-Lösung.

Eine zweite Reihe von Zinksulfat-Konzentrationsketten wurde mit einem 2-2-wertigen Salz als Zusatzelektrolyt gemessen. Als brauchbares Salz erwies sich Magnesiumsulfat.

Völlige Lösung war noch zu erzielen bei:

1. 0,5 Mol $ZnSO_4$ + 1,8 Mol $MgSO_4$ /Ltr.
2. 0,2 " " + 2,2 " " / "

Um diesmal auch höhere Konzentrationen als 0,1 Mol/Ltr. Zinksulfat untersuchen zu können, wurde die konstante Konzentration von 1,8 Mol/Ltr. Magnesiumsulfat verwandt. Dieser Wert bleibt zwar erheb-

lich hinter der mit Natriumperchlorat erreichten Zusatzsalz-Konzentration zurück. Das könnte aber durch die höhere Wertigkeit der Magnesium- und Sulfat-Ionen wettgemacht werden, da für die interionische Wirkung (wie im Grenzgesetz!) die ionale Gesamtkonzentration $\sum c_i \cdot n_i^2$ (vgl. Gl. II S,3) als massgebend vermutet werden durfte. Diese beträgt hier -unter Vernachlässigung der Zinksulfat-Konzentration- 14,4, während sie in der 5 molaren Natriumperchlorat-Lösung nur den Wert 10,0 erreicht.

Die Verwendung eines mit dem Zinksulfat hinsichtlich des Anions übereinstimmenden Zusatzsalzes hat überdies den Vorzug, eine noch empfindlichere Prüfung des Dissoziationszustandes von Zinksulfat zu gestatten, da ein messbares Spaltungsgleichgewicht durch den grossen Ueberschuss von Sulfationen noch weiter zu Gunsten des undissoziierten Anteiles verschoben werden müsste.

Das Magnesiumsulfat war reinstes Produkt, Marke "Kahlbaum" zur Analyse. Eine sorgfältige Prüfung ergab genügende Reinheit und Abwesenheit schädlicher Verunreinigungen. Das Salz wurde in Form des beständigen Hydrates : $MgSO_4 + 7H_2O$ zur Wägung gebracht.

Die Ketten hatten folgende Anordnung:

$t = 20^\circ$

Zn-Amalgam (1% Zn)	$[ZnSO_4] = c_1$ (bzw. $= c_x$)	I $[MgSO_4] = C$	$[ZnSO_4] = c_o$	Zn-Amalgam (1% Zn)
	$[MgSO_4] = C$	II 1,75 m KCl	$[MgSO_4] = C$	
		III 3,5 m KCl		

Tabelle XII: E.M.K. von Zinksulfat-Konzentrationsketten in wässeriger Magnesiumsulfat-Lösung (1,8 Mol/Ltr.) (Unmittelbare Messresultate.)

Nr.	c_1, bzw. c_x (Mol/Ltr)	c_o (Mol/Ltr)	C (Mol/Ltr)	$E_{gef.}$ (m Volt)				
				I	II	III		
						a	b	Mittelw.
1.	0,002308 (c_1)	0,09091	1,80	-46,5		-47,3	-47,5	-47,4
2.	0,003750	"	"	-40,5		-41,2	-41,3	-41,3
3.	0,005238	"	"	-36,2		-36,9	-37,1	-37,0
4.	0,009546	"	"	-28,7		-29,1	-29,4	-29,3
5.	0,01708	"	"	-21,3		-22,3	-22,3	-22,3
6.	0,05640	"	"	- 6,2		- 6,8	- 7,2	- 7,0
7.	0,09270	"	"	0,6		0,1	0,2	0,1
8.	0,1575	"	"	7,7		7,3	7,0	7,1
9.	0,2417	"	"	13,4		13,5	13,3	13,4
10.	0,3107	"	"	17,0		17,2	17,0	17,1
11.	0,3934	"	"	20,4	20,5	20,8	20,6	20,7

Die Messergebnisse sind in Tab. XII zu finden. Wie ersichtlich, fanden bei diesen Messungen ausser der Magnesiumsulfat-Lösung konstanter Konzentration (Reihe I), auch Kaliumchlorid-Lösungen als Zwischenelektrolyte Verwendung und zwar in 1,75 molarer (nur eine einzige Messung, Reihe II) und in 3,5 molarer Lösung (Reihe III, a,b).

Analog dem in Abschnitt a geübten Verfahren sind die unmittelbaren Messergebnisse wieder umgerechnet auf die Ketten:

$$Zn \mid c_x \parallel c_1 \mid Zn \qquad \text{(Tab. XIII).}$$

Tabelle XIII: E.M.K. von Zinksulfat-Konzentrationsketten in wässeriger Magnesiumsulfat-Lösung (1,8 Mol/Ltr.). (Nach Umordnung.)

Nr.	c_x (Mol/Ltr)	c_1 (Mol/Ltr)	C (Mol/Ltr)	$E_{gef.}$ (m Volt) I	II	III (Mittel)	$E = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{c_x}{c_1}$ (m Volt)	$\Delta E = E_{gef.} - E_{ber}$ (mV) I	II	III (Mittel)
1.	0,00375	0,002308	1,80	6,0		6,1	6,1	-91		0,0
2.	0,00524	"	"	10,3		10,4	10,3	0,0		0,1
3.	0,00955	"	"	17,8		18,1	17,9	-0,1		0,2
4.	0,01708	"	"	25,2		25,1	25,3	-0,1		-0,2
5.	0,05640	"	"	40,3		40,4	40,3	0,0		0,1
6.	0,09270	"	"	47,1		47,5	46,6	0,5		0,9
7.	0,1575	"	"	54,2		54,5	53,3	0,9		1,2
8.	0,2417	"	"	59,9		60,7	58,4	1,5		2,3
9.	0,3107	"	"	63,5		64,5	61,8	1,7		2,7
10.	0,3934	"	"	66,9	67,8	68,1	64,8	2,1	3,0	3,3

Aus den Δ E-Werten (Sp. 9–11) ist zu ersehen, dass bis hinauf zu einer Zinksulfat-Konzentration von etwa 0,06 Mol/Ltr. innerhalb der Fehlergrenze Uebereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Potentialdifferenzen besteht, bis zu der bezeichneten Zinksulfat-Konzentration kann also direkt aus dem Experiment auf p r a k t i s c h v o l l s t ä n d i g e D i s s o z i a t i o n geschlossen werden.

Von der Kette Nr. 6 (Tab. XIII), also der Zinksulfat-Konzentration c_x = 0,09270 Mol/Ltr. ab, bleiben die unter Annahme vollständiger Dissoziation berechneten Potentialdifferenzen in steigendem Masse hinter den gefundenen Werten zurück. Ein abnehmender Dissoziationsgrad des Zinksulfats musste die entgegengesetzte Wirkung haben. Es wurde zunächst vermutet, dass sich bei den relativ hohen Zinksulfat- und relativ niedrigen Magnesiumsulfat-Konzentrationen der Ketten Nr. 6-10 noch Diffusionspotentiale bemerkbar machen, und es wurden deshalb zu deren Eliminierung die

Messungsreihen II und III mit Kaliumchloridlösungen als Zwischenelektrolyt angeschlossen.

Die kleine Differenz zwischen den Ergebnissen in I und III bestätigt in der Tat diese Vermutung, jedoch zeigt das Vorzeichen dieser Differenz, dass Diffusions-Potentiale keineswegs die Δ E-Werte an sich bedingen können.

(Die Vorzeichen der aus der Differenz $E_I - E_{III}$ zu entnehmenden Diffusionspotentiale sind allerdings auch nicht im Einklang mit dem, was sich unter Zugrundelegung der Ionen-Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung nach H e n d e r s o n (S.9) berechnet. Darauf ist aber wohl bei der völligen Unkenntnis der individuellen Ionen-Beweglichkeiten unter so hohen Konzentrationen, wie sie hier vorliegen, und mangels einer Theorie der Diffusionspotentiale für höhere Konzentrationen keinerlei Wert zu legen.)

Die von den Diffusionspotentialen - wie aus dem Gang der Werte E_I, E_{II} und E_{III} geschlossen werden darf - sicher weitgehend freien Ergebnisse der Messungsreihe III übersteigen die unter Annahme vollständiger Dissoziation berechneten Werte noch deutlicher, als es bei den Ergebnissen der Messungsreihe I der Fall ist.

Die einleuchtendste Deutung dieser Abweichung dürfte das Nichtmehrzutreffen der der benutzten Methode zu Grunde liegenden Voraussetzungen bei höheren Zinksulfat-Konzentrationen sein.

Während bis einschliesslich Kette Nr.5 (Tab. XIII), wie aus der Uebereinstimmung von Egef.und Eber.hervorgeht, die Aktivitäts-Koeffizienten f_x und f_1 in dem Ausdruck:

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_x \cdot f_x}{c_1 \cdot f_1}$$

noch praktisch ausschliessliche Funktionen der beiderseitig gleichen und konstanten Konzentration des Zusatzelektrolyten (Magnesiumsulfat) und deshalb gleich sind:

$$f_1 = f_x = F\ (C)$$

wird in den folgenden Ketten Nr. 6-10 neben der konstanten Konzentration des MagnesiumsulfatsC auch die steigende Konzentration des Zinksulfats c_x sich auf den Wert des Aktivitäts-Koeffizienten f_x auswirken.

Da $f_x > f_1$ angenommen werden muss, bewegt sich f bei der vorliegenden Gesamtionen-Konzentration offenbar auf dem jenseits des Minimums liegenden ansteigenden Teil der Funktion f in Abhängigkeit von der Ionen-Konzentration (vgl.Fig.1, S.3).

Dass die Differenzen Δ E die Messfehler von etwa 0,1 m Volt in 1,8 molarer Magnesiumsulfat-Lösung schon bei einer Zinksulfat-Konzentration von wenig über 0,06 Mol/Ltr. deutlich überschreiten, in 5 molarer Natriumperchlorat-Lösung (Abschn.a) sich dagegen noch nicht bemerkbar machen, obgleich, wie oben erwähnt, die ionale Gesamtkonzentration der Magnesiumsulfat-Lösung grösser ist als die der Natriumperchlorat-Lösung, lässt übrigens auf individuelle Einflüsse der beiden Salze auf den Verlauf der Aktivitäts-Koeffizienten, vielleicht auf eine andere Lage des erwähnten Minimums schliessen.

Die vorstehend versuchte Deutung der Abweichungen Δ E ist einer experimentellen Prüfung zugänglich. Man darf mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass - wegen gleicher Wertigkeit und nahezu übereinstimmender Grösse der Kationen - das Zinksulfat hinsichtlich seiner Wirkung auf den Aktivitäts-Koeffizienten f_x durch Magnesiumsulfat ersetzt werden kann. Eine Erhöhung der Magnesiumsulfat-Konzentration über den in den bisherigen Messungen festgehaltenen Wert 1,8 Mol/Ltr. hinaus sollte dann - bei konstanter kleiner Zinkionen-Konzentration - Potentialänderungen δ E der Zinkelektrode von gerade den Beträgen ergeben, die den ΔE-Werten der Tab. XIII für entsprechende Erhöhungen der Zinksulfat-Konzentrationen zu entnehmen sind.

Es wurden Ketten nach dem Schema: ($t^\circ = 20^\circ$)

Zn-Amalgam (1% Zn)	$[ZnSO_4] = c_1$ $[MgSO_4] = C_x$	3,5 m KCl	$[ZnSO_4] = c_o$ $[MgSO_4] = C$	Zn-Amalgam (1% Zn)

untersucht : C_x wurde von 1,2 bis 2,2 Mol/Ltr. variiert. Tab.XIV zeigt die Ergebnisse dieser Messungen, Tab. XV die daraus errechneten bezw. die aus Fig.7 entnommenen Werte δ E als Funktion von $\delta C_x = C_x - 1{,}80$ (mol.$MgSO_4$).

Tabelle XIV: E.M.K. von Zinksulfat-Konzentrationsketten in wässeriger Magnesiumsulfat-Lösung bei konst. Zinksulfat- und wechselnder Magnesiumsulfat-Konz.

Nr.	c_1 (Mol/Ltr.)	c_o (Mol/Ltr.)	C_x (Mol/Ltr.)	E_{gef} (m Volt)
1	0,002308	0,09091	1,200	-50,2
2	"	"	1,390	-49,8
3	"	"	1,553	-48,8
4	"	"	1,760	-47,4
5.	"	"	1,886	-46,4
6	"	"	2,031	-45,1
7	"	"	2,200	-43,4

In Fig.7 (S.51) sind gleichzeitig aufgetragen:

1. $E_{gef.}$ in Abhängigkeit von C_x (Tab. XIV),
2. Δ E (Tab.XIII, Messungen III) als Funktion von Δc_x +) (für C = 1,8 Mol/Ltr.) und δ E als Funktion von δC_x.

+) In $\Delta c_x = c_x - c_1$ kann c_1 , da unbedeutend gegenüber c_x , vernachlässigt, mithin $\Delta c_x = c_x$ gesetzt werden. -

Tabelle XV: Abhängigkeit der E.M.K. von der Magnesiumsulfat-Konzentration.

Nr.	$\delta C_x = C_x - 1.80$ (Mol/Ltr)	δE (m Volt)
1	0,086	0,7
2	0,231	2,0
3	0,400	3,7

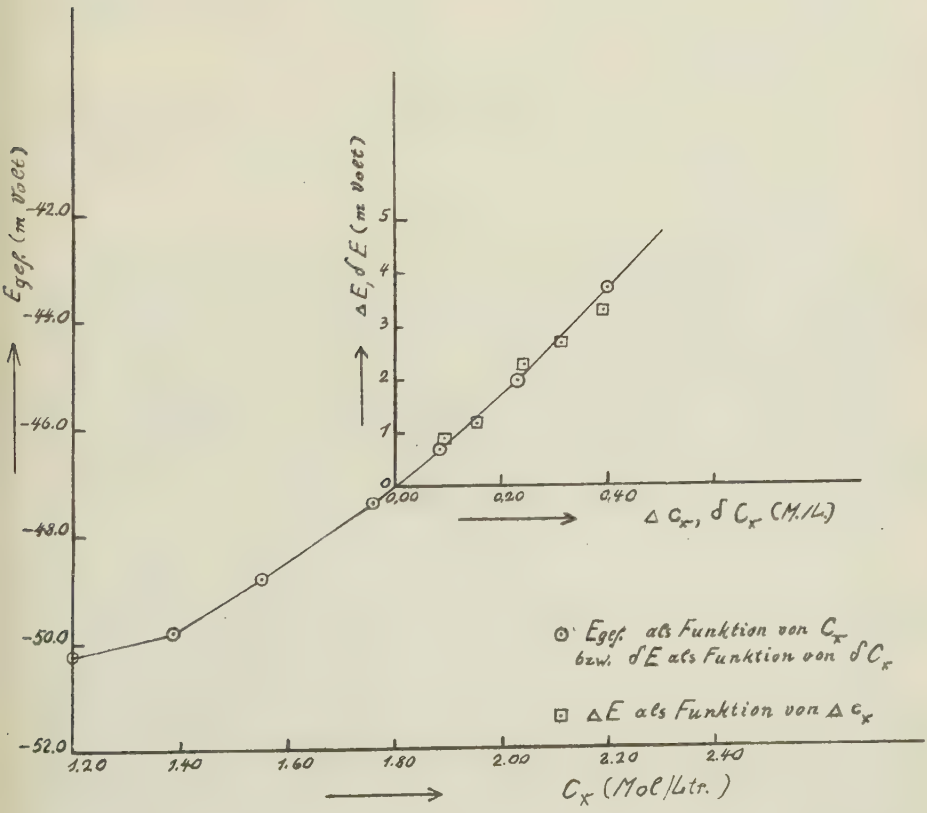

Fig. 7.

Elektrostatischer Einfluss der Salzkonzentrationen auf die E.M.K. von Zinksulfat-Konzentrationsketten in wässeriger Magnesiumsulfat - Lösung.

Beide Wertereihen von 2. liegen, mit Abweichungen, die im Durchschnitt 0,2 m Volt nicht überschreiten, auf ein und derselben, durch den Koordinatenursprung (C = 1,8 Mol/Ltr.) gehenden Geraden.

Damit ist einwandfrei erwiesen, dass die Differenzen ΔE der Tab. XIII ausschliesslich durch die aktivitätserhöhende Wirkung der steigenden Zinksulfat-Konzentrationen bedingt sind.

Man darf aus den Messungen dieses Abschnittes gleicherweise wie aus den Ergebnissen des Abschnittes a) den Schluss auf praktisch vollständige Dissoziation des Zinksulfats in konzentrierten Salzlösungen, nunmehr sogar bis zu Zinksulfat-Konzentrationen von ~0,4 Mol/Ltr., ziehen.

==========

C. Diskussion.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes seien nochmals zusammengefasst : In 5-molarer Natriumperchlorat-Lösung fallen die gemessenen EMK. von Zinksulfat-Konzentrationsketten innerhalb der Fehlergrenze von $\pm$ 0,1 m Volt mit den unter Annahme vollständiger Dissoziation berechneten zusammen. Das gleiche gilt in 1,8 molarer Magnesiumsulfat-Lösung bis zu Zinksulfat-Konzentrstionen von ~ 0,06 Mol/Ltr. Die Abweichungen, die im letzteren Falle bei bis zu ~ 0,4 Mol/Ltr. gesteigerter Zinksulfat-Konzentration zwischen ebenso berechneten und gemessenen Daten auftreten, müssen, da eine entsprechende Steigerung der Magnesiumsulfat-Konzentrstion innerhalb einer Fehlergrenze von 1.Mittel etwa 0,2 m Volt den gleichen Effekt ergibt, elektrostatisch gedeutet werden.

Innerhalb der Grenzen der experimentellen Messbarkeit muss Zinksulfat in den benutzten konzentrierten Salzlösungen und bis zu Konzentrationen von ~ 0,1 Mol/Ltr. (in 5-molarer Natriumperchlorat-Lösung) bezw. ~ 0,4 Mol/Ltr. (in 1,8 molarer Magnesiumsulfat-Lösung) als vollständig dissoziiert betrachtet werden.

Immerhin kann man versuchen, unter der (zweifellos zu ungünstigen) Annahme, dass die genannten Potentialdifferenzen ΔE von 0,1 bezw. 0,2 m Volt durch unvollständige Dissoziation des Zinksulfats bedingt sind, Zahlenwerte für Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante zu berechnen. Diese Zahlen stellen dann selbstverständlich nur untere Grenzwerte dar, die aller Voraussicht nach in Wahrheit um ein Erhebliches überschritten werden.

Aus Gl. VII, S. 9 ergibt sich:

$$\alpha = e^{\frac{\Delta E \cdot nF}{RT}}$$

bezw. nach Einführen von Zahlenwerten für die Konstanten, bei Zählung von Δ E in m Volt:

$$\alpha = 10^{\frac{\Delta E}{29.05}}$$

Den Fehlergrenzen von 0,1 bezw. 0,2 m Volt entsprechen somit Mindest-Dissoziationsgrade von α = 0,9921 bezw. α = 0,9843.

Daraus ergeben sich Mindest-Dissoziationskonstanten:

1) In 5-molarer Natriumperchlorat-Lösung bei 0,1 Mol Zinksulfat/Ltr. (Δ E = -0,1 m Volt)

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c_{ZnSO_4}}{1-\alpha} = \frac{(0.9921)^2 \cdot 0.1}{0.0079} = 12.46$$

2) In 1,8 molarer Magnesiumsulfat-Lösung bei 0,4 Mol Zinksulfat/Ltr. (Δ E = -0,2 m Volt)

$$K_c = \frac{\alpha^2 (c_{ZnSO_4} + c_{MgSO_4})}{1-\alpha} = \frac{(0.9843)^2 \cdot 2.2}{0.0157} = 1357$$

3) In 1,8 molarer Magnesiumsulfat-Lösung bei 0,06 Mol Zinksulfat/Ltr. (Δ E = -0,1 m Volt)

$$K_c = \frac{\alpha^2 (c_{ZnSO_4} + c_{MgSO_4})}{1-\alpha} = \frac{(0.9921)^2 \cdot 1.86}{0.0079} = 2312$$

(In 2) und 3) ist der Einfachheit halber angenommen, dass Magnesiumsulfat bei 1,8 Mol/Ltr. den gleichen Dissoziationsgrad aufweist wie Zinksulfat der jeweiligen Konzentration. Für die Grössenordnung der Resultate ist diese Annahme praktisch ohne Bedeutung.)

Von diesen verständlicherweise stark differierenden Werten ist der grösste, $K_c \approx 2{,}3.10^2$, der wahrscheinlichste, stellt aber ebenfalls nur einen unteren Grenzwert dar.

Zwecks Vergleich mit der von D a v i e s angenommenen thermodynamischen Dissoziationskonstante des Zinksulfats (K_a = $4{,}5.10^{-3}$) müsste K_c gemäss Gleichung XIV S.38 noch mit dem Faktor $\frac{f_{Zn^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}}}{f_{ZnSO_4}}$ multipliziert werden.

Genaue Daten für die erforderlichen Aktivitätskoeffizienten des Zinksulfats in den benutzten konz. Salzlösungen liegen nicht vor. Bekannt sind die "stöchiometrischen" Aktivitätskoeffizienten sowohl von Zinksulfat - (34b) als auch von Magnesiumsulfat - (34c) Lösungen, die letzteren allerdings nur bis zu Konzentrationen von 1,6 Mol/Ltr. Für eine Konzentration von 1,86 Mol/Ltr. ergibt sich der stöchiometrische Aktivitätskoeffizient von Zinksulfat zu $\gamma \approx 0{,}04$, von Magnesiumsulfat (extrapoliert) zu $\gamma \approx 0{,}06$. Da es für den vorliegenden Zweck im wesentlichen auf die Grössenordnung ankommt, sei für Zinksulfat (0,06 Mol/Ltr.) in 1,8 molarer Magnesiumsulfat-Lösung der sicher nicht weit von der Wirklichkeit abweichende Wert

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{Zn^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}}} = 0{,}05 \quad \text{gewählt.}$$

Der Aktivitätskoeffizient des undissoziierten Zinksulfats soll zu 1 angenommen werden, obwohl mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Wert < 1 richtiger sein dürfte.

Mit diesen Annahmen erhält man einen unteren Grenzwert der thermodynamischen Dissoziationskonstante des Zinksulfats:

$$K_a = K_c \cdot f_{\pm}^2 = 2{,}3 \cdot 10^2 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3} \simeq 0{,}58$$

Dieser untere Grenzwert liegt um mehr als 2 Zehnerpotenzen über dem von Davies errechneten Wert:

$$K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$$

==========

IV. Zusammenfassung:

I. a) Die Grundzüge der neueren Elektrolyttheorie werden kurz diskutiert und insbesondere die schon vorliegenden Aeusserungen über den Dissoziationszustand der Elektrolyte in mittleren Konzentrationen erörtert.

b) Es wird eine potentiometrische Methode beschrieben, die es gestattet, auf experimentellem Wege ohne neue mehr oder minder unsichere Annahmen oder Berechnungen den wahren Dissoziationszustand der Elektrolyte zu ermitteln.

II. a) Es wird gezeigt, dass die bisherigen in der Literatur vorliegenden Messungen ammoniakalischer Elektrolytlösungen keine klare Vorstellung von dem wirklichen Verhalten der Elektrolyte in diesem Lösungsmittel geben.

b) Mit Hilfe der genannten potentiometrischen Methode werden eigene Untersuchungen an vier einfachen Säuren in flüssigem Ammoniak angestellt.

Die "Dissoziationskonstanten" der in Wasser sehr schwachen Elektrolyte Phenol und Wasser sind in flüssigem Ammoniak (-50°, bei Gegenwart von Kaliumjodid) um 7-8 Zehnerpotenzen grösser als in Wasser (20°).

Für Essigsäure und Salzsäure gilt wahrscheinlich ein Gleiches, doch liegt die zahlenmässige Feststellung der Dissoziationskonstanten ausserhalb der Möglichkeiten der Methode.

Die Messergebnisse sind Belege für die Richtigkeit der neuen Auffassung der "Dissoziation" von Säuren als protolytische Vorgänge.

III. Nach demselben Prinzip wird weiter der Dissoziationszustand von Zinksulfat in wässriger Lösung (20°) untersucht.

In geeigneten konzentrierten Salzlösungen erweist sich Zinksulfat bis zu Konzentrationen von $\sim$0,4 Mol/Ltr. innerhalb der Messfehlergrenze als vollständig dissoziiert.

Daraus ergeben sich als untere Grenzwerte:

$K_c > 10$ (in 5 molarer $NaClO_4$ -Lösung)

bezw. $K_c > 100$ (in 1,8 molarer $MgSO_4$-Lösung),

und für die thermodynamische Dissoziationskonstante ein unterer Grenzwert:

$K_a = 0{,}58$

==========

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer 1930 bis Januar 1934 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität M a r b u r g ausgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. E. B a a r s ,
meinem hochverehrten Lehrer, auf dessen Anregung die Untersuchungen vorgenommen wurden, bin ich für seine stete Hilfsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

Zugleich möchte ich auch

Herrn Prof. Dr. A. T h i e l

für sein besonderes Wohlwollen und sein ständiges Interesse an dem Fortgang der Arbeit, sowie für die reichliche Bereitstellung von Institutsmitteln meinen tiefempfundenen Dank aussprechen.

L e b e n s l a u f .

Am 11.Juni 1903 wurde ich, Hans G e m s a , Sohn des Gräfl. Bürovorstehers Vinzent Gemsa und seiner Ehefrau Johanna, geb. Hilka, in Tarnowitz (Oberschlesien)geboren.

Ich besitze die deutsche Reichsangehörigkeit und bin katholischer Konfession.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in meinem Heimatort Antonienhütte (Oberschlesien) kam ich Ostern 1914 auf das Humanistische Gymnasium in Königshütte (Oberschlesien), das ich Herbst 1922 mit dem Reifezeugnis verliess.

Vom Sommersemester 1923 bis zum Wintersemester 1924 war ich - mit grösseren Unterbrechungen des Studiums - an der Technischen Hochschule in Breslau immatrikuliert.

Vom Sommersemester 1925 bis zum Sommersemester 1926 besuchte ich die Technische Hochschule in Braunschweig, wo ich neben Physik und Maschinenzeichnen hauptsächlich geologische und mineralogische Studien betrieb.

Ab Wintersemester 1926 war ich an der Universität in Marburg tätig, machte daselbst im Sommersemester 1928 mein erstes, im Sommersemester 1930 mein zweites Chemisches Verbandsexamen.

Ende Sommersemester 1930 begann ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg - unter der Leitung von Privatdozent Dr. E. B a a r s - mit der Doktorarbeit, deren experimentellen Teil ich Januar 1934 abschloss. Anschliessend wurde ich von Prof. Dr. A. T h i e l mit einer wissenschaftlichen Untersuchung beauftragt, die ich Ende November 1934 beendigte.

Am 28.November 1934 machte ich in Marburg meine mündliche Doktorprüfung.

Ab 1.Dezember 1934 bis zum 15.September 1935 war ich am Physikalisch-Chemischen Institut in Marburg als 'Liebig-Assistent' unter der Leitung von Privat-Dozent Dr. E. B a a r s tätig.

Ab 15.September 1935 bin ich bei der Firma Osram-G.m.b.H. Kommandit-Gesellschaft in Berlin als Chemiker angestellt.

Meine akademischen Lehrer, denen ich zu grossem Dank verpflichtet bin, waren:

In Breslau: Heinel, Lummer, Ruff, Schmeidler.

In Braunschweig: Denecke, Dieselhorst, Fries, Kumm, Pfleiderer, Stolley.

In Marburg: Anschütz, v. Auwers, Baars, Meerwein, Strecker, Thiel, Wedekind, Weigel, Wittig.